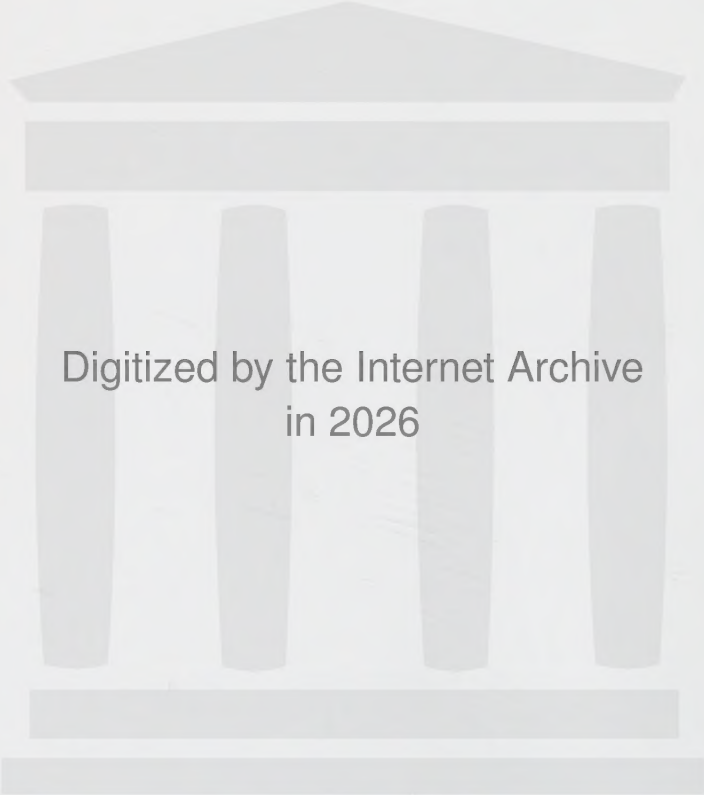


Zu Kinetik und Mechanismen der Parawasserstoffumwandlung an Nickel

von

HEINRICH KOBER

München, April 1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555224_0049

ZU KINETIK UND MECHANISMEN

DER PARAWASSERSTOFFUMWANDLUNG AN NICKEL

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Heinrich Kober

April 1964



Referent: Dozent Dr. H. Noller

Korreferent: Prof. Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 29. 7. 1964

Meinen Eltern

Dem Institutsvorstand,

Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab,
sei für sein förderndes Interesse an dieser
Arbeit herzlich gedankt.

Insbesondere fühle ich mich meinem Lehrer,
Herrn Dozenten Dr. H. Noller,
für seine ständigen Anregungen und stets hilf-
reiche Unterstützung zu großem Dank verpflich-
tet.

Dem "Fonds der Chemischen Industrie" danke
ich für die Gewährung eines Stipendiums,

Herrn Dr. H. Mahl von der Firma Carl Zeiss,
Oberkochen, für die Herstellung elektronenop-
tischer Aufnahmen.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	11
1.1. Eigenschaften des Para- und Orthowasserstoffs	11
1.2. Umwandlung der Komponenten ineinander	13
2. Grundlagen zur heterogenen katalytischen Umwandlung	16
2.1. Zum Mechanismus	16
2.1.1. Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus	17
2.1.2. Eley-Rideal-Mechanismus	18
2.1.3. Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus	19
2.1.4. Möglichkeiten zur Unterscheidung	19
2.2. Zur Kinetik	20
2.2.1. Zur Reaktionsordnung	20
2.2.2. Zur Aktivierungsenergie	28
2.3. Diffusionserscheinungen	29
2.3.1. Zur Querdiffusion	30
2.3.2. Zur Längsdiffusion	31
2.4. Problemstellung	35
3. Versuchsführung	37
3.1. Beschreibung der Apparatur	38
3.1.1. Für Benutzung bei Normaldruck	38
3.1.2. Für Benutzung bei Niederdruck	42
3.2. Die Strömungsmessung	43
3.3. Regenerierung und Präparierung der Aktivkohle	46
3.4. Die Wärmeleitfähigkeitsmethode	47
3.4.1. Bei Benutzung eines Platindrahtes	47
3.4.2. Bei Benutzung eines Heißleiters	51
3.5. Untersuchungsmaterialien	56
3.5.1. Der Wasserstoff	56
3.5.2. Der Katalysator und seine Anordnung	56

	Seite
4. Versuchsergebnisse	59
4.1. Zur isobaren Kinetik	59
4.2. Zur nichtisobaren Kinetik	65
4.3. Zur Aktivierungsenergie	69
4.4. Die Bedeutung der Vorbehandlung des Katalysators	72
4.5. Der Einfluß von Fremdgaspulsen	74
5. Die Diffusionsverhältnisse im Reaktor	78
5.1. Die Querdiffusion	78
5.2. Das Geschwindigkeitsprofil	79
5.3. Die Längsdiffusion	79
6. Diskussion des Mechanismus	84
6.1. Überprüfung der Resultate nach dem Bunhoeffer-Farkas-Mechanismus	84
6.1.1. Gültigkeit des Langmuirschen Adsorptionsgesetzes	84
6.1.2. Die Theorie der aktiven Zentren	87
6.1.3. Gültigkeit des Temkinschen Adsorptionsgesetzes	90
6.2. Überprüfung der Resultate nach dem Eley-Rideal-Mechanismus	94
6.3. Überprüfung der Resultate nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus	95
6.4. Versuch einer Lösung durch Kombination zweier Mechanismen	95
7. Diskussion der Chemisorptionstypen	99
7.1. Zu Mechanismus 1	100
7.2. Atomare und molekulare Bedeckung	101
7.3. Zu Mechanismus 2	103
7.4. Die Absorption von Wasserstoff im Nickel	106

	Seite
8. Diskussion elektronischer Faktoren	109
8.1. Elektronische Deutung der Chemisorptionstypen	109
8.2. Deutung von Einzeleffekten	112
9. Zusammenfassung	118
Tabelle der in den Gleichungen verwandten Symbolen	120
Literaturverzeichnis	122
Lebenslauf	127

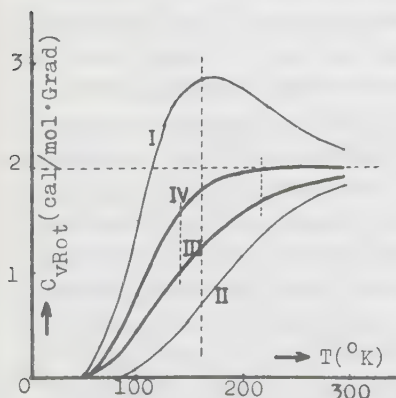
1. EINLEITUNG

1.1. Eigenschaften des Para- und Orthowasserstoffs

Wasserstoff bildet in der Natur das einfachst gebaute Molekül und eignet sich daher besonders zur Erforschung von Elementarprozessen.

Die Entdeckung, daß dieses Gas aus zwei Komponenten besteht, geht auf zwei Tatsachen zurück: 1.) EUCKEN(1) beobachtete Anomalien in der spez. Rotationswärme, MECKE(4) im spektroskopischen Verhalten des Wasserstoffs, 2.) HEISENBERG(3), DIRAK(5) und HUND(6) haben aufgrund der Wellenmechanik die Existenz zweier Formen des Wasserstoffs vorausgesagt, die sich in ihrer Spinorientierung unterscheiden. DENNISON(2) konnte schließlich die beobachteten Anomalien durch diese Vorhersage deuten, was einem experimentellen Beweis für das Vorhandensein von zwei Wasserstoffkomponenten gleichkam. BONHOEFFER und HARTECK(19) gaben diesen Komponenten in Analogie zu dem von Heisenberg beschriebenen Para- und Orthohelium die Namen Para- und Orthowasserstoff.

Die wichtigsten Eigenschaften seien kurz **gestreift**: Die statistischen Gewichte von Para- zu Orthowasserstoff verhalten sich wie 1:3, Parawasserstoff nimmt nur gerade, Orthowasserstoff nur ungerade Rotationsquantenzahlen an, was einen charakteristischen Verlauf der molaren Rotationswärmen zur Folge hat



(1,2,6,7,8) (Abb.1). Alle Kurven konvergieren gegen den für einen zweiatomigen Rotator zu erwartenden Wert von 2 cal/mol. Kurve I entspricht reinem Para-, Kurve II reinem Orthowasserstoff, Kurve III dem normalen Mischungsverhältnis ($p:o=1:3$), Kurve IV schließlich einem Verhältnis 1:1. Von Bedeutung ist das bei etwa 160°K auftretende Maximum in der Differenz der spez. Wärmen.

Abb.1 Verlauf der molar. Rotationswärmen

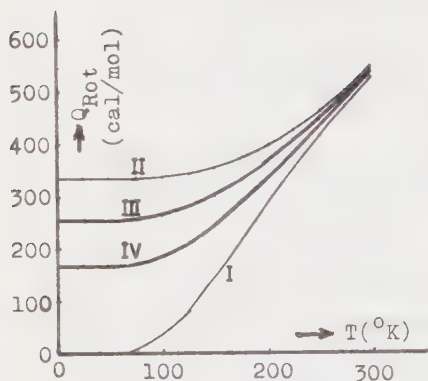


Abb.2 Rotationsenergieinhalt der Wasserstoffkomponenten

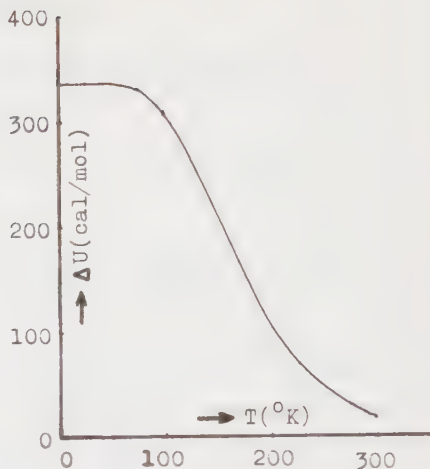


Abb.3 Energiedifferenz zwischen den Wasserstoffkomponenten

Während sich Parawasserstoff beim absoluten Nullpunkt im Rotationszustand null befindet und somit keine Rotationsnullpunktsenergie besitzt, existiert für Orthowasserstoff dort die Quantenzahl eins mit einer Energie von 337 cal/mol(2). Bei höheren Temperaturen streben beide Komponenten den gleichen Energiewert an, so daß Parawasserstoff stets den größeren Wert der spez. Wärme besitzt, Orthowasserstoff aber stets den höheren Energieinhalt behält (Abb.2). Der geringere Energieinhalt des Parawasserstoffs macht sich in einer etwas festeren Bindung zwischen den H-Atomen bemerkbar. Die Energiedifferenz zwischen den Komponenten nimmt mit zunehmender Temperatur ab (Abb.3). Diese thermodynamischen Verhältnisse, sowie die statistischen Gewichte sind maßgebend für das Gleichgewicht der Komponenten zueinander. Eine jeweilige Gleichgewichtseinstellung ist jedoch stark gehemmt (S.13), das Gleichgewicht läßt sich aber

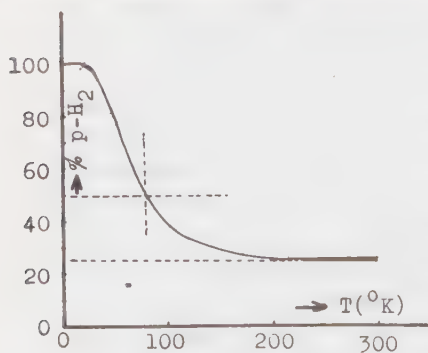


Abb.4 Abhängigkeit der Parawasserstoffkonzentration von der Temperatur nach HARKNESS und DEMING(20)

Während sich Parawasserstoff beim absoluten Nullpunkt im Rotationszustand null befindet und somit keine Rotationsnullpunktsenergie besitzt, existiert für Orthowasserstoff dort die Quantenzahl eins mit einer Energie von 337 cal/mol(2). Bei höheren Temperaturen streben beide Komponenten den gleichen Energiewert an, so daß Parawasserstoff stets den größeren Wert der spez. Wärme besitzt, Orthowasserstoff aber stets den höheren Energieinhalt behält (Abb.2). Der geringere Energieinhalt des Parawasserstoffs macht sich in einer etwas festeren Bindung zwischen den H-Atomen bemerkbar. Die Energiedifferenz zwischen den Komponenten nimmt mit zunehmender Temperatur ab (Abb.3). Diese thermodynamischen Verhältnisse, sowie die statistischen Gewichte sind maßgebend für das Gleichgewicht der Komponenten zueinander. Eine jeweilige Gleichgewichtseinstellung ist jedoch stark gehemmt (S.13), das Gleichgewicht läßt sich aber

berechnen(2,6) und in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch darstellen (Abb.4). Erwartungsgemäß herrscht oberhalb von Zimmertemperatur das Verhältnis 1:3 vor, während bei sehr tiefer Temperatur ($<20^{\circ}\text{K}$) fast ausschließlich Parawasserstoff im Gleichgewicht vorhanden ist.

Ortho- und Parakomponenten gibt es ebenfalls bei den Wasserstoffisotopen Deuterium(9) und Tritium(10), nicht dagegen bei den Mischisotopen wie etwa HD. Symmetrie des Moleküls ist eine notwendige Voraussetzung.

Desgleichen finden wir diese Phänomene bei allen drei Aggregatzuständen. In den folgenden Erörterungen wollen wir uns jedoch auf den leichten Wasserstoff in der Gasform beschränken, da er allein in diesem Zustand Bedeutung für das zu behandelnde Problem besitzt (Näheres über den flüssigen und festen Zustand siehe(11,12)).

Weitere physikalische Unterschiede(13-15) neben den bisher genannten haben nur untergeordnete Bedeutung.

1.2. Umwandlung der Komponenten ineinander

Wie die Wellenmechanik lehrt, kann sich ein einmal eingestelltes Gleichgewicht, wie z.B. das des normalen Wasserstoffs, ohne äußere Einflüsse bei Temperaturerniedrigung nicht ändern. Die Mischung ist metastabil. Nach CREMER(16) geht unter diesen Bedingungen lediglich eine äußerst langsame Umwandlung vor sich mit einer Halbwertszeit von mehreren Jahren, ein Effekt, der für normale Experimente zu vernachlässigen ist.

Zwei verschiedene Methoden gibt es jedoch, einen meßbaren Übergang zwischen den beiden Komponenten herbeizuführen, bzw. das zu verschiedenen Temperaturen gehörende Gleichgewicht einzustellen(17): 1.) In Gegenwart eines inhomogenen magnetischen Feldes, 2.) durch Dissoziation der Moleküle in Atome und Rekombination zu Molekülen.

Zu 1.) Treffen die Wasserstoffmoleküle auf magnetisch inhomogene Zentren, so ist für diesen Moment das Übergangsverbot zum Gleichgewicht aufgehoben. Diese magnetisch inhomogenen Zentren, z.B. paramagnetische Moleküle, haben die Funktion eines Katalysators. Nach WIGNER(18) läßt sich die Übergangswahrschein-

lichkeit von einem Rotationsquantenzustand in den um eins höheren berechnen, was naturgemäß Umwandlung bedeutet.

Bei der beschriebenen Art von Umwandlung handelt es sich um einen rein physikalischen Vorgang, was 1.) durch das Fehlen einer Aktivierungsenergie und 2.) darüber hinaus durch die Existenz eines exponentiellen negativen Temperaturkoeffizienten angedeutet wird. Diese letzte Tatsache wird dadurch erklärt, daß das Ausmaß der Adsorptionsschicht auf festen Katalysatoren, innerhalb derer die Umwandlung vor sich geht, bekanntlich mit steigender Temperatur abnimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird von dieser Adsorptionsschicht gesteuert und verändert sich daher im gleichen Sinne. Die Folge ist, daß diese Reaktion vornehmlich bei sehr tiefen Temperaturen (ca. -200°C) abläuft. Dieser Umstand hat dieser Art von Umwandlung den Namen magnetischer oder Tieftemperaturmechanismus eingebracht.

Ein bekanntes Beispiel ist Aktivkohle(19), die bei -200°C eine sehr große, bei Zimmertemperatur nur noch eine äußerst geringe Aktivität besitzt. Es ist hinzuzufügen, daß für die Umwandlung wahrscheinlich nicht die Oberflächeneigenschaften der Kohle, sondern der Paramagnetismus des in Spuren stets auf der Kohle adsorbierten Sauerstoffs verantwortlich ist (Näheres hierüber bei E.CREMER, Handbuch der Katalyse(11,12)).

Diese Ausführungen über die erste Art der Parawasserstoffumwandlung mögen genügen, da sich das Problem dieser Arbeit ausschließlich mit der nun folgenden zweiten Methode befaßt.

Zu 2.) Es ist einzusehen, daß durch Spaltung des Wasserstoffmoleküls ebenfalls Gleichgewichtseinstellung erreicht wird. Für diese rein chemische Reaktion kommt als Aktivierungsenergie im einfachsten Fall die zur Spaltung notwendige Energie in Frage. Mit steigender Temperatur dürfte die Geschwindigkeit der Umwandlung wachsen, daher der Name: Chemischer oder Hochtemperaturmechanismus.

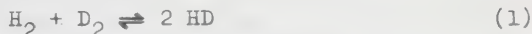
In diesen Bereich fällt eine Möglichkeit zu einer nicht katalysierten Parawasserstoffumwandlung, und zwar die Umwandlung bei hohen Temperaturen(21) (ab 750°C), bei denen Wasserstoff schon von Natur aus merklich in Atome zerfällt.

Jedoch sind diese Möglichkeiten nur von untergeordneter Be-

deutung. In allen anderen Fällen muß die Aktivierungsenergie durch Katalyse unter den Wert der Dissoziationsenergie (103 kcal/mol) herabgesetzt werden. Ebenfalls hier kommt der heterogenen Katalyse die wichtigere Bedeutung zu (über homogene Katalyse siehe(11,22)). Günstige Katalysatoren sind u.a. Übergangsmetalle, aus denen Nickel für die Untersuchungen dieser Arbeit ausgewählt wurde. Die bereits erwähnte Aktivkohle nimmt in ihrer Aktivität ab 200°C wieder stark zu(17), ein Beispiel dafür, wie am gleichen Objekt beide Mechanismen auftreten können.

Eine Unterscheidung zwischen beiden Mechanismen ist auf dreierlei Weise möglich:

- 1.) Durch Prüfung des Temperaturbereiches, in dem die Umwandlung stattfindet,
- 2.) durch Messung des Temperaturkoeffizienten,
- 3.) durch Ausführung der Testreaktion(34):



Diese Reaktion ist der Parawasserstoffumwandlung analog, verläuft jedoch nur über den chemischen Mechanismus, da nur so der für diese Reaktion erforderliche Atomaustausch stattfindet.

Die Eigenschaften der Parawasserstoffumwandlung lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

- 1.) Die Reaktion verläuft bei höheren Temperaturen fast thermoneutral.
- 2.) Die Reaktion ist raumbeständig.
- 3.) Die physikalischen Eigenschaften von Ausgangs- und Endprodukt sind außer den genannten praktisch gleich.
- 4.) Chemisch sind beide Reaktanten identisch.
- 5.) Es bilden sich bei der Reaktion keine Nebenprodukte.
- 6.) Die Gaszusammensetzung ist leicht analysierbar (S.47).

Aus dieser Aufstellung geht die Einfachheit und Übersichtlichkeit dieser Reaktion hervor. Sie eignet sich daher als Modellreaktion für solche Probleme, die innerhalb des Reaktionsablaufs noch offen sind. Dazu zählt in der Hauptsache der katalytische Prozess selbst. Aufgrund der relativ leichten experimentellen Durchführbarkeit dieser Reaktion ist es gelungen, auf diesem Wege zahlreiche Einblicke in das katalytische Einzelgeschehen und deren Deutung zu erhalten.

2. GRUNDLAGEN ZUR HETEROGENTEN KATALYTISCHEN UMSATZUNG

2.1. Zum Mechanismus

Der katalytische Vorgang an der Oberfläche sei näher betrachtet. Damit die Reaktion abläuft, müssen die Moleküle aus der Gasphase heraus durch Stoß in Berührung mit dem Katalysator gelangen. Es muß irgendwie Spaltung des Moleküls folgen. Es sei die Möglichkeit angedeutet, daß auch eine Dehnung des Moleküls, d.h. eine unvollständige Dissoziation im Sinne des "Resonanzgebirges" nach EYRING(24) zur freien Spinorientierung ausreicht. Die reagierenden Teilchen stellen ihren Spin nach den herrschenden Bedingungen ein, kehren in den Gasraum zurück und nähern mehr und mehr das Komponentenverhältnis dem zugehörigen Gleichgewicht.

Eine Art Schlüsselstellung für diesen katalytischen Elementarprozess besitzt eine die Metallfläche bedeckende Chemisorptionsschicht(25), die als chemische Bindung zwischen Wasserstoffatomen, bzw. -molekülen und den Atomen der Metalloberfläche beschrieben wird. Dieser Schicht ist eine zweite überlagert, die jedoch nur durch schwache physikalische, d.h. van der Waals'sche Kräfte an der Oberfläche haftet. Wie aus dem Energieprofil (Abb.5) hervorgeht, sind die bei der Bildung beider Schichten

freiwerdenden Energien sehr verschieden (I: Größenordnung 10 kcal/mol, II: Größenordnung 100 cal/mol), so daß eine Unterscheidung zwischen beiden Arten in der Regel nicht schwierig ist. In manchen Fällen ist beim Übergang von Zustand II nach Zustand I ein zusätzlicher Energieberg III zu überwinden, der als Aktivierungswärme der Chemisorption (aktivierte Chemisorption) bezeichnet wird. Schneiden sich dagegen Potentialkurven I und II auf oder

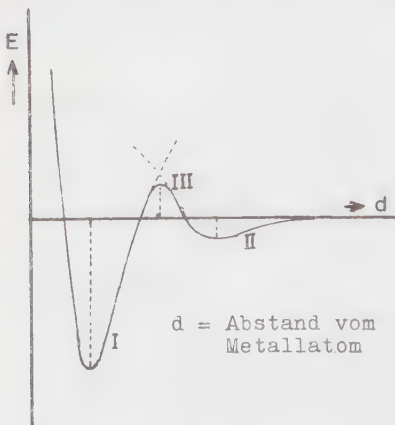


Abb.5 Schematisches Energieprofil der Chemisorption

unterhalb der Nulllinie, so ist dies der Fall einer nichtaktivierten Chemisorption.

Auf diesen Erkenntnissen fußend, sind seit Bekanntwerden der Parawasserstoffumwandlung drei Theorien entwickelt worden, die in verschiedener Weise die katalytischen Elementarprozesse an der Metalloberfläche beschreiben:

2.1.1. Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus

Als erste wandten sich 1929 BONHOEFFER und HARTECK(19,21,26) der experimentellen Durchforschung der Parawasserstoffumwandlung zu. Ein erstes Ergebnis war die Reindarstellung des Parawasserstoffs (s.Abb.4 unterhalb 20°K). Die Darstellung von reinem Orthowasserstoff ist ersichtlich auf analogem Wege nicht möglich. Jedoch lassen sich durch Kapillargaschromatographie(27,28) geringe Mengen reinen Orthowasserstoffs erhalten. 1931 schlugen BONHOEFFER und FARKAS(29) für den katalytischen Vorgang folgenden Mechanismus vor:

Nach Durchwandern der physikalischen Adsorptionsschicht dissoziiert das Wasserstoffmolekül beim Auftreffen auf das Metall und besetzt zwei benachbarte Oberflächenatome (dissoziative Chemisorption). Beim folgenden Desorptionsvorgang stellt sich das Gleichgewicht ein. Das Schema lautet:



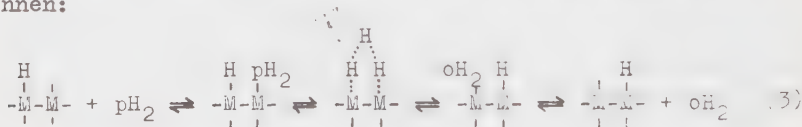
Dieser Reaktionsablauf kann nur erfolgen, wenn das auftretende Wasserstoffmolekül zwei benachbarte freie Plätze vorfindet, d.h. die Oberfläche darf nicht voll besetzt, bzw. die Desorptionsgeschwindigkeit muß groß genug sein, um stets ausreichend freie Plätze zu erzeugen. Die Desorption wird zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion.

Demgegenüber zeigte ROBERTS(30), daß Wolfram bei Zimmertemperatur eine irreversible atomare Chemisorptionsschicht besitzt, d.h. die thermische Energie war zur Dissoziation der Wasserstoff-Metall-Bindung (in Abb.5 die Summe von I und III) bei weitem zu gering. Dennoch war die Geschwindigkeit der Parawasserstoffumwandlung beträchtlich. Diese Tatsache schien dem Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus zu widersprechen. ROBERTS(31) nahm an, daß die Umwandlung in einer zweiten Schicht vor sich gehe.

FARKAS(32) verteidigte den vorgeschlagenen Mechanismus mit zwei Argumenten: 1.) Es genügt, wenn ein geringer Teil der Oberfläche zur Desorption befähigt ist. Dieser Teil könnte bei den Experimenten Roberts unterhalb der Erfassungsgrenze liegen. Außerdem fordert die Statistik, daß bei einer irreversiblen Schicht etwa 8% einzelne ungepaarte Leerstellen bleiben. Diese 8% könnten in Verbindung mit den zur Desorption befähigten Oberflächenstellen eine Erklärung für die Parawasserstoffumwandlung geben. 2.) Sollte wirklich die Umwandlung in einer zweiten Schicht vor sich gehen, so könnte sie ebenfalls nach dem vorgeschlagenen Mechanismus ablaufen. Es sei gleichgültig, ob die reine Metalloberfläche als Katalysator dient oder die auf ihr befindliche Wasserstoffchemisorptionsschicht.

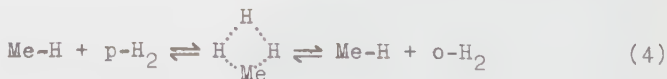
2.1.2. Eley-Rideal-Mechanismus

RIDEAL(33) versuchte, den von Roberts aufgezeigten Widerspruch auf andere Weise zu lösen: Er nahm an, daß auf den 8% Einzelplätzen Moleküle chemisorbiert werden, die nach folgendem Schema in Austausch mit den umliegenden H-Atomen treten können:



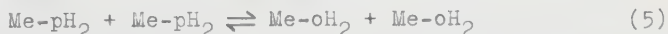
Eine Wanderung der Leerstellen wäre die Folge, in deren Verlauf neue Paarungen von Leerstellen aufträten, die sofort durch Dissoziation eines neuen Moleküls besetzt und somit inaktiv würden. Die Umwandlungsgeschwindigkeit müßte kontinuierlich abnehmen.

Da dies den Erfahrungen widerspricht, haben 1941 ELEY, RIDEAL und COUPER(34,35) eine Korrektur vorgenommen. Das Wasserstoffmolekül trifft mit einem chemisorbierten H-Atom zusammen und bildet mit diesem im Übergangszustand einen Vierzentrenkomplex (Transition-State-Theorie), der beim Zerfall Spinumlagerung ermöglicht:



2.1.3. Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

In neuerer Zeit wurde von SCHWAB und KILLMANN(36,37) ein dritter Mechanismus diskutiert, der einen molekularen Aufbau der Chemisorptionsschicht voraussetzt. Für die Reaktion ist ein Atomaustausch zwischen den adsorbierten Molekülen geschwindigkeitsbestimmend nach dem Schema:



Dieser Mechanismus wurde nicht an der Parawasserstoffumwandlung geprüft, sondern am analogen Deuteriumaustausch.

2.1.4. Möglichkeiten zur Unterscheidung

Es seien einige experimentelle und theoretische Methoden aufgezählt, die einen Anhaltspunkt geben können, im Einzelfall zwischen den Mechanismen zu unterscheiden, bzw. das gleichzeitige Auftreten mehrerer Mechanismen oder einer Kombination aus ihnen zu erkennen:

Zunächst die experimentellen Befunde über Chemisorption von Wasserstoff an paramagnetischen Metallen. Jeder der drei Mechanismen fordert **spezifische** Chemisorptionstypen: Der Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus einen schnellen Austausch adsorbierter Atome (schwache Chemisorption), der Eley-Rideal-Mechanismus eine unbewegliche irreversibel chemisorbierte Schicht, der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus deren molekularen Aufbau. Man sollte erwarten, durch Prüfung dieser Merkmale eine Entscheidung treffen zu können.

Jedoch trotz einer großen Fülle experimentellen Materials, das in guten Zusammenfassungen von TRAPNELL(38) "Chemisorption" und BOND(39) "Catalysis by Metals" vorliegt, ist es unmöglich, **sichere** Aussagen zu machen. Für jeden Einzelfall gelten andere Voraussetzungen, so daß die Chemisorptionstypen sehr variieren. Fließende Übergänge machen eine Entscheidung schwierig, die somit weiterer Prüfung vorbehalten bleibt.

Eine Diskussion über die Bedeutung der Kinetik für diese Frage folgt im nächsten Abschnitt.

Zwei theoretische Möglichkeiten zur Lösung bieten sich in der Theorie der Absoluten Geschwindigkeit(40,59) und in Berech-

nungen von Entropiewerten(41). Jedoch sind die Ergebnisse für alle Mechanismen in den für die Methoden zulässigen Fehlergrenzen gleich, so daß diese Verfahren keine Entscheidung zulassen.

Im allgemeinen gilt die Auffassung(42), daß bei tieferen Temperaturen die Chemisorptionsschicht fest und irreversibel und somit der Eley-Rideal-Mechanismus der wahrscheinlichste ist. Bei höheren Temperaturen wird die Schicht zunehmend beweglich und reversibel, so daß der Bonhoeffer-Parkas-Mechanismus Bedeutung gewinnt.

2.2. Zur Kinetik

Die Kinetik beschreibt die zeitliche Konzentrationsänderung der Gasphase. Zu einer Aussage über den katalytischen Elementarprozess ist sie nur dann befähigt, wenn dieser Elementarprozess den zeitlichen Ablauf in charakteristischer Weise beeinflusst. Umgekehrt muß es in einem solchen Fall möglich sein, von bestimmten katalytischen Modellvorstellungen aus auf diese kinetischen Besonderheiten zu schließen. Unter diesem Gesichtspunkt sollen zwei zentrale Begriffe der Kinetik, der der Reaktionsordnung und der Aktivierungsenergie, diskutiert werden.

2.2.1. Zur Reaktionsordnung

Unabhängig von der Parawasserstoffumwandlung wollen wir zunächst das einfache Schema $A \rightarrow B$ betrachten und anschließend die erhaltenen Resultate für den Fall der Parawasserstoffumwandlung variieren. Die Kinetik des genannten Schemas wird bekanntlich durch den Ausdruck:

$$\frac{dp_A}{dt} = -k_A \cdot p_A^n \quad (6)$$

dargestellt, wobei die Reaktionsordnung n neben der Konstanten k_A den Zusammenhang zwischen Umwandlungsgeschwindigkeit (= zeitliche Abnahme des Partialdrucks von $A = -dp_A/dt$) und dem jeweilig vorhandenen Partialdruck p_A angibt. Der Partialdruck p_B , bzw. der Gesamtdruck P sind beliebig variable Größen, jedoch in obiger Gleichung nicht enthalten. Dies läßt erwarten, daß diese Gleichung, insbesondere die Konstante k_A von diesen Größen unabhängig ist. Für homogene Gasreaktionen ist dies im allgemei-

nen der Fall.

In wieweit jedoch die Eigenart der heterogenen Katalyse eine Änderung bewirkt, soll folgende Überlegung zeigen. In einem ersten Schritt legen wir den Gesamtdruck als eine konstante Größe fest (isobare Kinetik) und diskutieren die auf diese Weise zu erwartenden Reaktionsordnungen. Im zweiten Schritt variieren wir den Gesamtdruck bei konstantem Mischungsverhältnis der Partner A und B (nichtisobare Kinetik). Am Vergleich der Ergebnisse wird deutlich, wieweit die homogene Kinetik für die heterogene Katalyse noch Gültigkeit besitzt.

Isobare Kinetik

Für das Verhalten der Reaktionsteilnehmer A und B zur katalytisch wirksamen Oberfläche gibt es vier Möglichkeiten, die als Grenzfälle zu betrachten sind. Die Adsorption geschieht ohne Dissoziation der Teilchen.

- a. Nur Teilchen A werden an der Oberfläche chemisorbiert.
- b. Teilchen A und B sind in gleichem Maße zur Chemisorption befähigt.
- c. Die Oberfläche ist vollkommen mit Gasteilchen bedeckt.
- d. Die Bedeckung ist derart gering, daß Proportionalität zwischen Gasdruck und Bedeckung besteht (unabhängig vom Chemisorptionstyp).

Vier Reaktionstypen werden diskutiert:

Reaktionstyp 1 (als Kombination aus a und c): Während des gesamten Reaktionsverlaufs, selbst bei niedrigem p_A , ist die Katalysatoroberfläche von Teilchen der Form A vollständig besetzt. Man denke sich den Elementarprozess in zwei Stufen zerlegt. In der ersten Stufe sollen in der Zeiteinheit von der Oberfläche x Teilchen aus dem Gasraum aufgenommen, in der zweiten eine gleiche Anzahl Teilchen (es herrsche stationärer Zustand) wieder abgegeben werden. Die Zahl x ist für den gesamten Reaktionsablauf eine Konstante. Die in der ersten Stufe aufgenommenen Teilchen bestehen nur aus Form A, die in der zweiten abgegebenen nur aus Teilchen der Form B, wenn wir annehmen, daß alle adsorbierten Teilchen umgewandelt werden. n_{A1} und n_{A2} seien die im Reaktionsvolumen, das auf die Katalysatoroberflächeneinheit bezogen ist (V/F), vorhandenen Teilchen A ($\text{mol}/\text{cm}^{-2}$) zu

den Zeiten t_1 , bzw. t_2 . Für die Bilanzgleichung der Teilchen A ist nur die erste Stufe von Bedeutung:

$$n_{A1} - x(t_2 - t_1) = n_{A2} \quad (7)$$

oder

$$\frac{n_{A2} - n_{A1}}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta n_A}{\Delta t} = -x \quad (8)$$

Zwei Umformungen sind zweckmäßig: 1.) Die Gleichung wird auf die differentielle Zeitgröße dt bezogen. 2.) Aufgrund der Proportionalität zwischen Teilchenzahl und Partialdruck ergibt sich:

$$\frac{dp_A}{dt} = -k_A \cdot p_A^0 = -k_A \cdot p_A \quad (9)$$

Ergebnis: Nullte Ordnung.

Reaktionstyp 2 (a,d): Der Zahlenwert von x ist bekanntlich der Bedeckung θ **proportional** und nach den Voraussetzungen damit auch der jeweils vorhandenen Zahl der Teilchen A. Die Bilanzgleichung lautet:

$$n_{A1} - x' \cdot n_{A1}(t_2 - t_1) = n_{A2} \quad (10)$$

bzw.

$$\frac{dp_A}{dt} = -x' \cdot p_A = -k_A \cdot p_A \quad (11)$$

Ergebnis: Erste Ordnung.

Reaktionstyp 3 (b,c): Die Zahl x ist für die Reaktion eine Konstante, besteht jedoch für die erste Stufe nur zu dem Bruchteil $n_A / (n_A + n_B) = n_A / N$ aus Teilchen der Form A. Wir erhalten eine Bilanzgleichung wie folgt:

$$n_{A1} - \frac{n_{A1}}{N} x(t_2 - t_1) = n_{A2} \quad (12)$$

bzw.

$$\frac{dp_A}{dt} = -\frac{k_A'}{P} p_A = -k_A \cdot p_A \quad (13)$$

Ergebnis: Erste Ordnung.

Reaktionstyp 4 (b,d): Die Verhältnisse von Reaktionstyp 3 werden ergänzt durch **Proportionalität** zwischen x und der Gesamtteilchenzahl N :

$$n_{A1} - \frac{n_{A1}}{N} x' \cdot N(t_2 - t_1) = n_{A2} \quad (14)$$

bzw.

$$\frac{dp_A}{dt} = -x' \cdot p_A = -k_A \cdot p_A \quad (15)$$

Ergebnis: Erste Ordnung.

Für Übergänge zwischen den drei letzten Reaktionstypen gilt stets die Ordnung eins, wie nicht weiter gezeigt werden soll. In Verbindung mit Typ 1 sind Zwischenwerte von null bis eins möglich. Im Fall, daß B stärker adsorbiert wird als A, ist sogar jeder beliebige Wert oberhalb von eins zu erwarten, wie ebenfalls nicht näher ausgeführt werden soll. Quantitative Aussagen über diese Übergänge lassen sich nur machen, wenn Einzelheiten über Adsorptionsisothermen und Reaktionsmechanismen bekannt sind. Gehorcht z.B. die Adsorption von A und B jeweils dem Langmuir'schen Adsorptionsgesetz, so gilt allgemein:

$$\frac{dp_A}{dt} = - \frac{k_1 p_A}{1 + k_2 p_A + k_3 p_B} \quad (16)$$

Dieses Modell trägt die Bezeichnung Langmuir-Hinshelwood-Kinetik erster Ordnung. Für Fall a betrüge die Konstante k_3 null.

Übertragen wir diese Ergebnisse auf die Parawasserstoffumwandlung, so ist in drei Punkten eine Variation der Voraussetzungen nötig:

- 1.) Für Para- und Orthowasserstoff ist Punkt b exakt erfüllt (beide Reaktanten sind in dieser Beziehung identisch). Damit scheiden die Reaktionstypen 1 und 2 aus.
- 2.) Wie meistens, handelt es sich hier um eine Gleichgewichtsreaktion, d.h. die jeweils in der zweiten Stufe entweichenden Teilchen ergeben Gleichgewichtszusammensetzung. Die Gleichungen 12 und 13 sollen entsprechend korrigiert werden. Für die Umwandlung kommen nur die über das Gleichgewicht hinaus vorhandenen Parawasserstoffteilchen ($n_{p1} - n_{pg1}$) in Betracht:

$$n_{p1} - (n_{p1} - n_{pg1}) \cdot \frac{x}{N} (t_2 - t_1) = n_{p2} \quad (17)$$

bzw.
$$\frac{dp_p}{dt} = - \frac{x}{N} \Delta p_p = - \frac{k_p'}{P} \Delta p_p = -k_p \cdot \Delta p_p \quad (18)$$

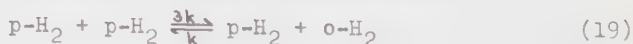
Der Partialdruck wird durch eine Partialdruckdifferenz, den jeweiligen Abstand vom Gleichgewicht, ersetzt. Eine entsprechende Korrektur gilt für die Gleichungen 14 und 15.

- 3.) Der Mechanismus des beschriebenen Schemas $A \rightarrow B$ weicht von den drei für die Parawasserstoffumwandlung diskutierten Mechanismen ab. Bereits aus diesem Grunde trifft die Langmuir-Hinshelwood-Kinetik nach Gleichung 16 nicht mehr zu. Weitere Gründe liegen in einem eventuellen Abweichen vom Langmuirschen Adsorptionsgesetz. Zu den drei beschriebenen Mechanismen sei folgendes erwähnt:

Für den Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus ist aufgrund der dissoziativen Chemisorption Punkt d durch die Proportionalität zwischen Bedeckung und der Wurzel aus dem Gasdruck zu ersetzen. Da aber für den gleichen Grenzfall die Zahl x proportional θ^2 ist, ändert sich Reaktionstyp 4 nicht. Weitere Variationen treten nicht auf. Die Gültigkeit der Gleichung 18, sowie der korrigierten Gleichung 15 bleibt erhalten.

Für den Eley-Rideal-Mechanismus stellt x die Zahl der zerfallenden Vierzentrenkomplexe dar, so daß die eben erwähnten Gleichungen auch hier gelten.

Anders für den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus: Nur ein geringer Teil der in den Gasraum entweichenden Teilchen hat eine Umwandlung erfahren. Dies erfordert eine erneute Prüfung der Ordnung. Die Reaktion innerhalb der Schicht ist bimolekular und sollte demnach einer Langmuir-Hinshelwood-Kinetik zweiter Ordnung folgen. Dies ist jedoch aus folgenden Gründen nicht der Fall. Die Reaktion kann folgende Wege nehmen:



Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der 6 Teilreaktionen geht aus zwei Überlegungen hervor:

- 1.) In ihrer Reaktionsbereitschaft sind die adsorbierten Para- und Orthowasserstoffmoleküle vollkommen gleichartig. Somit sind die Bildungswahrscheinlichkeit und damit die Konstan-

ten für a.) die linken Seiten von 19 und 20, b.) die rechten Seiten von 20 und 21, c.) die rechte Seite von 19 und die linke Seite von 21 jeweils unter sich gleich, da jeweils das gleiche Produkt aus gleichberechtigten Reaktionspartnern gebildet wird.

- 2.) Die Gleichgewichtskonstanten sind ersichtlich für die Reaktionen 19 und 21 gleich 3, für Reaktion 20 gleich 9.

Die Reaktionsgeschwindigkeit für Parawasserstoff, ausgedrückt in Termen der molekularen Oberflächenbedeckung θ , ergibt sich:

$$\frac{d\theta_p}{dt} = -3k\theta_p^2 + k\theta_p\theta_o - 9k\theta_p^2 + k\theta_o^2 - 9k\theta_p\theta_o + 3k\theta_o^2 \quad (22)$$

oder da $\theta_o = \theta - \theta_p$

$$\frac{d\theta_p}{dt} = -16 k \cdot \theta \left(\theta_p - \frac{1}{4}\theta \right) = -16 k \cdot \theta \cdot \Delta\theta_p \quad (23)$$

($1/4\theta$ = Gleichgewichtsbedeckung für Parawasserstoff)

Solange θ konstant bleibt (stets bei isobarer Kinetik) ist auch für diesen Mechanismus erste Ordnung zu erwarten (θ_p prop. p_p wegen Erfüllung von Punkt b (S.21)).

Das gleiche Ergebnis erhält man auf dem Wege einer Transformation. Addiert man jeweils zum Ausdruck θ_p den konstanten Wert $1/2\theta$, so liegt das Gleichgewicht für Parawasserstoff genau in der Mitte zwischen den beiden Grenzen $\theta_p=0$ und $\theta_p=3/2\theta$. Damit sich dieses Gleichgewicht einstellen kann, müssen ersichtlich unter diesen transformierten Bedingungen sämtliche Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen 19-21 gleich sein. Eine Ausrechnung analog Gleichung 22 führt zum Ergebnis der Gleichung 23.

Das von unseren Überlegungen geforderte isobare Reaktionsgesetz der ersten Ordnung findet sich für die Parawasserstoffumwandlung experimentell(23,29,34,41-49,65,66) bestätigt. Wenige Autoren (u.a. NOLLER, ANDREU, SCHWAB(74)) finden eine Ausnahme, auf die wir weiter unten eingehen.

Nichtisobare Kinetik

Für die Langmuir-Hinshelwood-Kinetik in der Form der Gleichung 16 besteht zwischen isobarer und nichtisobarer Kinetik kein Unterschied. Anders verhält es sich mit der Kinetik der beschrie-

benen Reaktionsmechanismen. Da jeder Mechanismus seine Eigenart besitzt, soll die Diskussion hier an diesen konkreten Beispielen erfolgen:

a. Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus: In Gleichung 18 (Reaktionstyp 3) tritt der Gesamtdruck P auf, der bei der isobaren Kinetik jedoch in die Geschwindigkeitskonstante einbezogen wird. Soll P variabel sein und das Mischungsverhältnis - wie auf S.21 vorausgesetzt - gleich bleiben, so wird der Ausdruck p_p/P zu einer Konstanten. Die Gleichung 18 erhält die Form einer nullten Ordnung. Isobare und nichtisobare Kinetik unterscheiden sich hier.

Für Reaktionstyp 4 (Gleichung 15) tritt keine Änderung ein.

b. Eley-Rideal-Mechanismus: Die Anzahl der Vierzentrenkomplexe ist nicht nur eine Funktion der Dichte der Chemisorptionschicht, sondern gleichzeitig proportional dem Gasdruck P. Aus diesem Grunde muß man in die Konstanten der Gleichungen 18 und 15 den Faktor P einfügen, der bei der isobaren Kinetik unberücksichtigt bleibt. In Gleichung 18 (Reaktionstyp 3) hebt sich dieser Faktor gegen den von vorneherein vorhandenen Nenner P auf. Es bleibt eine Reaktionsordnung von eins.

Anders für Reaktionstyp 4 (Gleichung 15):

$$\frac{dp_p}{dt} = -k' \cdot P \cdot \Delta p_p = -k' \cdot \Delta p_p (p_p + p_o) = -k' \cdot \Delta p_p \cdot p_p - k' \cdot \Delta p_p \cdot p_o \quad (24)$$

Die (nichtisobare) Ordnung übersteigt den Wert eins.

c. Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus: Hier sei auf Gleichung 23 verwiesen. Für eine voll besetzte Oberfläche (Reaktionstyp 3) ist θ , sowie die Zahl x konstant. Somit ist hier das gleiche Ergebnis wie beim Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus (nullte Ordnung) zu erwarten.

Anders liegen die Verhältnisse für geringere Bedeckungen. Für den Grenzfall des Reaktionstyps 4 ist θ dem Druck P proportional. Gleichung 23 erhält den Faktor P:

$$\frac{d\theta_p}{dt} = \frac{dp_p}{dt} = -16 k \cdot \theta \cdot \Delta \theta_p = -k' \cdot P \cdot \Delta p_p \quad (25)$$

Hier wird die (nichtisobare) Reaktionsordnung größer als eins.

Die Diskussion hat ergeben, daß nur für zwei Fälle isobare und nichtisobare Kinetik übereinstimmen. Es sind dies die Umwandlung nach Bonhoeffer-Farkas bei sehr geringer, sowie die nach Eley-Rideal bei vollständiger Oberflächenbedeckung. Solche Reaktionen verlaufen demnach nach den Gesetzen der homogenen Kinetik. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse dieser Diskussion bringt Tab.1.

Tabelle 1

Zusammenstellung der zu erwartenden Ordnungswerte

	Schema	B.F.Mech.		E.R.Mech.		L.H.Mech.	
	A→B						
		isobar	isobar n.isob.	isobar n.isob.	isobar n.isob.	isobar n.isob.	isobar n.isob.
Reak.typ 1	0	-	-	-	-	-	-
Reak.typ 2	1	-	-	-	-	-	-
Reak.typ 3	1	1	0	1	1	1	0
Reak.typ 4	1	1	1	1	>1	1	>1

Bei all diesen Überlegungen ist die Existenz der van der Waalsschen Adsorption nicht berücksichtigt worden. Ist ihr Ausmaß gering, d.h. besteht Proportionalität zum Gasdruck, wie es bei höheren Temperaturen der Fall sein dürfte, so benötigen die Ergebnisse in Tab.1 keine Korrektur (S.94). Anders dagegen bei größerer Ausdehnung der Schicht: Man denke sich die Metalloberfläche von einer zweiten vollständigen Schicht bedeckt. Ähnlich wie beim Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus des Reaktionstyps 3 ergäbe sich die nullte Ordnung. Für geringere Bedeckungen steigt die Ordnung an. Für unsere Modellvorstellungen bedeutet dies jedoch stets Erniedrigung der (nichtisobaren) Ordnung.

Übergänge zwischen diesen Reaktionsmodellen lassen vielfältige experimentelle Ergebnisse erwarten, wie es die Literatur

(23,41-43,49,50-59,74) bestätigt. Zwischen null und eins findet sich jeder Wert der Reaktionsordnung, ein Zeichen dafür, wie sich die Kinetik der Katalyse deutlich von der homogener Reaktionen abhebt. Ein Wert größer als eins wurde nicht beobachtet. Dies schließt einen Teil der beschriebenen Modelle aus. Das ist zu erwarten, denn z.B. der Eley-Rideal-Mechanismus für niedrige Bedeckungen würde der Forderung einer festen irreversiblen Chemisorptionsschicht widersprechen. Alle Werte unterhalb von eins deuten zumindest auf Mitbeteiligung des Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus und eine auffallende Häufigkeit des Wertes eins auf den von Eley-Rideal. Aber eine solche Differenzierung der Ergebnisse in zwei Gruppen erscheint in dem Moment zweifelhaft, wenn man die van der Waalssche Schicht in Betracht zieht. HALSEY(60) fordert z.B. für den Eley-Rideal-Mechanismus Reaktionsordnungen unterhalb von eins. Zudem sind viele Messungen bei tiefer Temperatur gemacht worden, wo eine Mitbeteiligung magnetischer Vorgänge möglich wäre. Gerade hier finden sich bevorzugt niedrige Ordnungen, während man nach allgemeinen Vorstellungen hier eine feste und vollständige Chemisorptionsschicht und damit Eley-Rideal-Mechanismus erwarten sollte. Die Mitbeteiligung der van der Waalsschicht wäre denkbar. Bei höheren Temperaturen erscheint öfters der Wert von eins, was desgleichen verschiedene Deutungen zuläßt, jedoch liegen hierüber nur wenige Ergebnisse vor.

2.2.2. Zur Aktivierungsenergie

Mechanistisch gesehen stellt die Aktivierungswärme im allgemeinen die auf ein Mol bezogene Mindestenergie eines Teilchens dar, die es zur Überwindung der für die Reaktion erforderlichen Potentialschwelle benötigt.

Diese Potentialschwelle ist für den Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus die Desorptionsenergie, für den Eley-Rideal- und den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus die zur Dehnung der Wasserstoffbindung erforderliche Energie, um einmal die Bildung des Vierzentrenkomplexes und zum andern den Atomaustausch zu ermöglichen.

Die experimentellen Werte schwanken(12,51,61-64,74) selbst für ein einziges Metall wie Nickel zwischen 1,4 und 10,6 kcal/mol.

Bei abnehmenden Temperaturen ist ein deutlicher Gang zu geringeren Werten hin zu beobachten. Die weite Spanne dieses Wertes läßt darauf schließen, daß die Aktivierungsenergie verschiedene Deutungen erfordert und daß sie wahrscheinlich eine äußerst komplexe Größe ist. Weiterhin ist es unsicher, welchen Einfluß die Eigenart der heterogenen Katalyse auf diesen Wert ausübt, der ja auf die gleiche Weise wie für homogene Reaktionen berechnet wurde. Die Beziehungen dieses Wertes zum Adsorptionskoeffizienten und zur Adsorptionsenergie sind je nach Mechanismus verschieden. Einzelheiten siehe unten.

Die gegebene Übersicht zeigt, wie groß die Unsicherheiten in der mechanistischen und kinetischen Deutung heute noch sind. Es erscheint deshalb sinnvoll, besonders im Bereich höherer Temperaturen weiteres experimentelles Material zu sammeln, um einem einheitlichen Bild über die zugrundeliegenden Zusammenhänge näherzukommen.

2.3. Diffusionserscheinungen

Bei den bisherigen Erörterungen mußte vorausgesetzt werden, daß sich sämtliche an der Katalysatoroberfläche neu entstandenen Produkte momentan durch Diffusion auf den gesamten Querschnitt verteilen. Dies ist jedoch nicht selbstverständlich. Im Gegensatz zu homogenen Reaktionen ist bei der heterogen katalytischen die eigentliche Umwandlung auf eine begrenzte Fläche beschränkt. Es spielen Transportprozesse in den Gesamt- ablauf hinein, die sich einer Reaktion nach den beschriebenen Modellen überlagern und das zu erwartende kinetische Bild erheblich stören können. Die Aufklärung solcher Diffusionsvorgänge ist ein technologisches Problem. Durch die Wahl der apparativen Bedingungen kann deren Einfluß gesteuert und in günstigen Fällen ausgeschaltet werden.

Die Parawasserstoffumwandlung läßt sich statisch und dynamisch messen. Für die folgende kurze Behandlung der Diffusionskinetik ist es wichtig, daß für die Versuche dieser Arbeit eine dynamische Apparatur dient und der Reaktor aus einem vom Gas durchströmten Rohr besteht, in dessen Inneren sich der Kataly-

sator befindet. Das Auftreten von Porendiffusion(67,68) wird durch Benutzung von Metalldrähten als Katalysator vermieden. Zwei weitere Punkte seien ausführlicher behandelt.

2.3.1. Zur Querdiffusion

Die Diffusionserscheinungen in dem vom Katalysator nicht erfüllten Teil des Reaktors lassen sich in zwei Komponenten trennen, in eine Diffusion radial (= Querdiffusion) und axial (= Längsdiffusion) zur Strömungsrichtung - allerdings stets laminare Strömung vorausgesetzt.

Die abgeleiteten Reaktionsmodelle setzen voraus, daß jeder Umwandlungsvorgang sich momentan dem gesamten Rohrquerschnitt mitteilt, so als ob die Reaktion homogen verlief. Die Querdiffusion muß demnach unendlich rasch sein. In der Praxis kann dies nur in Grenzfällen und auch dann nur annähernd erreicht werden. Ist die Querdiffusion zu langsam, staut sich das Reaktionsprodukt in Katalysatornähe und bedeutet eine Hemmung für den Reaktionsfortgang. Diese Art Hemmung kann im Grenzfall so weit gehen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nur noch durch die Diffusion des Ausgangsproduktes zur Katalysatoroberfläche hin bestimmt wird. Für die isobare Kinetik täuschen diese Vorgänge stets eine Erhöhung der Ordnung vor.

Dies mag folgendermaßen erklärt werden: Der Partialdruck Δp_p in Gleichung 18 wird zweckmäßig durch den dimensionslosen Molenbruch Δx_p ersetzt. Aufgrund der Proportionalität zwischen Partialdruck und Molenbruch ergibt sich:

$$\frac{dx_p}{dt} = -k_p \cdot \Delta x_p \quad (26)$$

Diese Schreibweise bringt den Vorteil, daß bei Änderungen des Exponenten von Δx_p die Zahl k_p einen stets gleichen Wert behält. Der Diffusionseinfluß bewirkt, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit ($k_p \cdot \Delta x_p$) zeitlich abnimmt. Da der Zahlenwert von Δx_p stets kleiner als eins ist, läßt sich dieser Vorgang dadurch beschreiben, daß man Δx_p einen Exponenten größer als eins zuordnet. Aussagen über die Größe dieses Exponenten lassen sich jedoch nicht machen.

Für isobare Reaktionen erster Ordnung hat bereits DAMKÖHLER (67) diesen Fall mathematisch behandelt. In neuerer Zeit hat FETTING(69) die Berechnungen für Ordnungen zwischen null und zwei ergänzt.

In diesem Zusammenhang muß auch das parabolische Geschwindigkeitsprofil der Rohrströmung behandelt werden. Sämtlichen Überlegungen lag die Vorstellung einer homogenen Geschwindigkeitsverteilung im Rohr (= Pfropfenströmung) zugrunde. Dies entspricht jedoch nicht den Tatsachen. Das bedeutet: Der in der Mitte eines Hohlraumes (schneller) strömende Anteil des Gases erfährt einen geringeren Umsatz als der durch Katalysatornähe gebremste. Obgleich die mittlere Strömungsgeschwindigkeit stets die gleiche bleiben muß, hängt der gesamte Umsatz vom Strömungsprofil ab. Er ist geringer als der für Pfropfenströmung berechnete. Näheres über diese Art Reaktionshemmung siehe S.62

2.3.2. Zur Längsdiffusion

Diffusionserscheinungen in axialer Richtung finden wir desgleichen bei der homogenen Katalyse. Nach Abb.6 erfährt der in Pfeilrichtung strömende Wasserstoff innerhalb des Raumes B eine

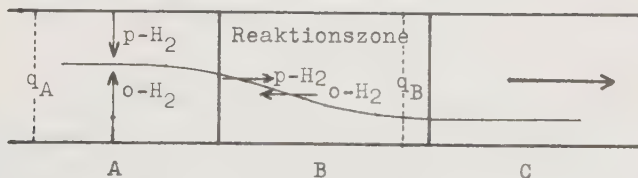


Abb.6 Schematischer Konzentrationsverlauf innerhalb des Reaktionsgefäßes

kontinuierliche Änderung seiner Zusammensetzung. In axialer Richtung treten somit ständige Konzentrationsänderungen auf. Notwendigerweise bedingt dies in gleicher Richtung auftretende Diffusionserscheinungen, und zwar in dem Sinne, daß Parawasserstoff und Orthowasserstoff eine durch die kleinen Pfeile ange deutete Zusatzbewegung erhalten, die sich der Strömung überlagert. Parawasserstoff strömt schneller, Orthowasserstoff langsamer als erwartet. Dieser Vorgang stellt eine Art Vermischung dar und induziert eine Verringerung im Umsatz und ebenfalls

wieder scheinbare Erhöhung der Ordnung.

Für den Fall, daß eine homogene raumbeständige Reaktion erster Ordnung zugrundeliegt, haben zunächst FORSTER und SEIB(70) und später DAMKÖHLER(71) einen Ausdruck abgeleitet, der den Einfluß einer solchen Längsdiffusion quantitativ zu erfassen gestattet. Eine Ergänzung für Ordnungen zwischen null und eins - jedoch für das Modell der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik - stammt von HOFMANN und ASTHEIMER(72).

Es wurde bereits erwähnt, daß einige Autoren für die Parawasserstoffumwandlung eine Abweichung von der isocaren Kinetik der ersten Ordnung angeben. So finden unter anderem SCHWAB, KAISER (73) und FETTING(69) eine Ordnung kleiner (0,7 bis 0,8), ELLIETT und HARKNESS(52), sowie neuerdings auch NOLLER, ANDREU, SCHWAB(74) eine solche größer als eins. Sämtliche dieser Messungen sind in dynamischen Apparaturen durchgeführt worden. Die beiden ersten Abweichungen lassen sich auf keinen Fall durch einen in diesem Abschnitt besprochenen Effekt erklären (Näheres S.98). Nach Ansicht von NOLLER, ANDREU, SCHWAB beruhen die letzteren dagegen auf dem Einfluß der Längsdiffusion. Demnach darf hier nicht die Rede sein von Ordnungen, die größer als eins sind, sondern nur von Abweichungen von der ersten Ordnung, die sich in einem geringeren Umsatz als nach dem Anfangswert erwartet äußern, bzw. eine höhere Ordnung lediglich vortäuschen.

Die letztgenannten Autoren haben die Damköhlersche Gleichung für den Fall der heterogenen Katalyse erster Ordnung modifiziert. Es gelang ihnen, die experimentell gefundenen Abweichungen von der ersten Ordnung mit dieser Gleichung darzustellen. In völliger Übereinstimmung mit ihr blieb der Umsatz mit zunehmendem Reaktionsfortschritt in stets stärkerem Maße hinter der der Ordnung eins entsprechenden Erwartung zurück. Damit lag der Schluß nahe, die Längsdiffusion als Ursache dieser kinetischen Eigenart anzusehen. Jedoch muß erwähnt werden, daß Störungen durch andere Effekte, wie sie bereits beschrieben wurden, nicht vorhanden sein dürfen.

Die von den Autoren benutzte Gleichung hat folgendes Aussehen:

$$\frac{c - c_{\infty}}{c_a - c_{\infty}} = \frac{2 \sqrt{\left(\frac{v}{2D_B}\right)^2 + \frac{k}{D_B}} e^{\frac{v}{2D_B} L}}{\left(\beta_1 + \frac{k D_A}{v D_B}\right) e^{-L \sqrt{\left(\frac{v}{2D_B}\right)^2 + \frac{k}{D_B}}} - \left(\beta_2 + \frac{k D_A}{v D_B}\right) e^{-L \sqrt{\left(\frac{v}{2D_B}\right)^2 + \frac{k}{D_B}}}} \quad (27)$$

wobei $\beta_{1,2} = \frac{v}{2D_B} \pm \sqrt{\left(\frac{v}{2D_B}\right)^2 + \frac{k}{D_B}}$ ist. (28)

c = die laufende Konzentration des Parawasserstoffs

c_a = Anfangskonzentration " "

c_{∞} = Gleichgewichtskonzentration " "

L = Länge (cm) der Katalysator-(Reaktions-)zone

D_A = molekularer Diffusionskoeffizient ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) des Wasserstoffs

D_B = effektiver " " " " im Raum B

v = Bahnströmungsgeschwindigkeit (cm s^{-1}) im Raum A (Abb.6)

k = Geschwindigkeitskonstante (s^{-1})

Der Zahlenwert von k ist durch folgende Gleichung festgelegt, die für die zugrundeliegende diffusionsungestörte Reaktion gilt (L/v = Verweilzeit am Katalysator):

$$\frac{c - c_{\infty}}{c_a - c_{\infty}} = \exp\left(-k \frac{L}{v}\right) \quad (29)$$

Nach Abb.6 ist Raum B mit Katalysatormasse ausgefüllt. Effektiver Diffusionskoeffizient, Strömungsgeschwindigkeit und Geschwindigkeitskonstante (nach Gleichung 29) sind daher für die Räume A und B verschieden. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, und aus Gründen einer bequemereren Handhabung der Gleichung 27 empfehlen sich folgende Umformungen:

- 1.) Der Ausdruck $(c - c_{\infty}) / (c_a - c_{\infty})$ wird gleich ξ gesetzt. ξ ist ein relatives Maß für den Gleichgewichtsabstand und damit auch für die Parawasserstoffkonzentration zwischen den beiden möglichen Grenzen c_a und c_{∞} . Außerdem ist die Zahl ξ ein direktes Analysenergebnis.
- 2.) Die je nach Ort verschiedene Bahngeschwindigkeit v wird ersetzt durch die überall gleiche Volumengeschwindigkeit v_v ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$).

- 3.) k wird ersetzt durch die Größe A (cm^3s^{-1}), die wir die Aktivität des Katalysators nennen wollen. Für die Berechnung (S.59) verwenden wir die Volumengeschwindigkeit v_v . A ist, im Gegensatz zu k , von der geometrischen Gestalt des Katalysators unabhängig, somit lediglich eine lineare Funktion seiner Oberfläche.
- 4.) Statt des effektiven Diffusionskoeffizienten D_B verwenden wir den molekularen Koeffizienten D ($=D_A$). Die Raumversperrung durch den Katalysator berücksichtigen wir durch Einführung des Querschnitts q_B .

Es folgen drei Umrechnungsgleichungen. Die Querschnitte q_A und q_B beziehen sich laut Abb.6 auf die Räume A und B (nur Hohlraum!):

$$v = \frac{v_v}{q_A} \quad (30), \quad k = \frac{A}{q_A L} \quad (31), \quad D_B = D \frac{q_B}{q_A} \quad (32)$$

Nach Einsetzen in Gleichung 27 ergibt sich durch elementare Umrechnung:

$$\xi = \frac{\frac{\beta_1}{\beta_2} - \frac{\beta_2}{\beta_1}}{\frac{\beta_1}{\beta_2} - \frac{q_A - q_B}{q_B} - \left(\frac{\beta_2}{\beta_1} - \frac{q_A - q_B}{q_B} \right) \exp(L(\beta_2 - \beta_1))} \exp(L \cdot \beta_2) \quad (33)$$

wobei
$$\beta_{1,2} = \frac{v_v}{2Dq_B} \pm \sqrt{\left(\frac{v_v}{2Dq_B} \right)^2 + \frac{A}{DLq_B}} \quad \text{ist.} \quad (34)$$

Es fällt auf, daß der Parameter q_A Bezug auf einen Raum nimmt, in dem sich kein Katalysator befindet, demnach für die Reaktion ohne Bedeutung sein sollte. Abb.6 zeigt jedoch, daß die Konzentrationsänderung schon im Raum A beginnt, verursacht allerdings nicht durch Reaktion, sondern durch Diffusion. Sind q_A und q_B gleich, verschwinden die Querschnittsparameter in Gleichung 33, d.h. dieses Einsetzen der Konzentrationsänderungen im Raum A ist in dem verbleibenden Gerüst der Gleichung 33 bereits enthalten. Der Ausdruck $(q_A - q_B)/q_B$ korrigiert lediglich die Abweichungen, die die Raumversperrung durch die Katalysatormasse verursacht.

Wenn Gleichung 33 es auch gestattet, den Einfluß der Längsdiffusion quantitativ zu erfassen, so bleibt es zu prüfen, ob und gegebenenfalls wie dieser Einfluß ausgeschaltet werden kann. Denn es lassen sich nur dann zuverlässige Messungen über Druck- und Temperaturabhängigkeit der Reaktion durchführen, wenn die Verhältnisse bei konstantem Druck vollkommen übersichtlich sind, d.h. im Falle der Parawasserstoffumwandlung, wenn sich über den gesamten Meßbereich die Reaktion erster Ordnung realisieren läßt.

2.4. Problemstellung

Die Erörterungen über Mechanismus und Kinetik der Parawasserstoffumwandlung haben gezeigt, wie weit die Probleme noch offen sind und wie weit sich Möglichkeiten zu deren Lösung anbieten. Die vorliegende Arbeit soll dieses Thema erneut von der Seite der Kinetik her angreifen. Sie beschränkt sich dabei auf Messungen im Bereich höherer Temperaturen. Die Versuchsführung gliedert sich in folgende Schritte:

1.) Zur isobaren Kinetik

- a. Überprüfung der Längsdiffusion durch breite Variation der Versuchsbedingungen
- b. Ermittlung von Möglichkeiten und Bedingungen, die Wirkung der Längsdiffusion auszuschalten

2.) Zur nichtisobaren Kinetik

- a. Einfluß des Druckes auf die Reaktionsordnung
- b. Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsordnung

3.) Zur Aktivierungsenergie

4.) Einfluß der Vorbehandlung des Katalysators

- a. auf seine Aktivität
- b. auf die Aktivierungsenergie
- c. auf die Druckabhängigkeit der Reaktion

5.) Einfluß von Fremdgaspulsen

- a. auf die Aktivität des Katalysators
- b. auf die Aktivierungsenergie
- c. auf die Druckabhängigkeit der Reaktion

Anhand der experimentellen Resultate sollen in Verbindung mit den Aussagen der Literatur über Kinetik und Chemisorption vier Punkte diskutiert werden:

- 1.) Die Diffusionsverhältnisse im Inneren des Reaktors
- 2.) Der Mechanismus, nach dem die Reaktion verläuft
- 3.) Der Chemisorptionstyp des Wasserstoffs auf der Metalloberfläche
- 4.) Die elektronische Deutung für Mechanismus und Chemisorption

3. VERSUCHSFÜHRUNG

Die Durchführung der Versuche gestaltete sich im Prinzip nach der gleichen Methode, wie sie bereits von BONHOEFFER, FARKAS und HARTECK(21,75) beschrieben wurde. Im einzelnen treten jedoch Unterschiede auf. Der allgemeine Ablauf eines Versuches gliedert sich in drei Schritte:

- 1.) Unter Berührung mit Aktivkohle bei einer Temperatur von -196°C (Temperatur des flüssigen Stickstoffs) stellt sich das Verhältnis von Para- zu Orthowasserstoff recht genau wie 1:1 ein (Abb.4).
- 2.) Im Reaktor wandelt sich das Gas mehr oder weniger in das Verhältnis 1:3 zurück, da die Reaktion oberhalb von Zimmertemperatur verläuft.
- 3.) Die entstandene Mischung wird in ihrer Zusammensetzung analysiert. Aufgrund der Verschiedenheit der spez. Wärme (Abb.1) geschieht dies durch Benutzung der Wärmeleitfähigkeitsmethode.

Abb.7 zeigt das Schema der benutzten Strömungsapparatur. Am Schluß dieses Kapitels befindet sich eine Photographie der Anlage.

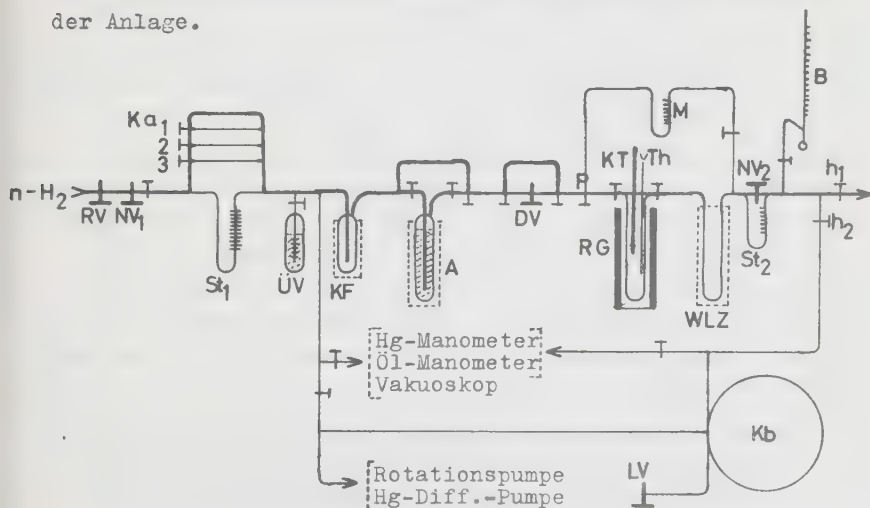


Abb.7 Schema der benutzten Strömungsapparatur

3.1. Beschreibung der Apparatur

3.1.1. Für Benutzung bei Normaldruck:

Der hohe Druck des aus einer Stahlflasche strömenden Wasserstoffs wird am Eingang der Apparatur durch zwei Ventile gedrosselt. Zunächst werden die maximal 200 atm durch das Reduzierventil RV bis auf etwa 1,5 atm erniedrigt. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Einstellung dieses Ventils während der Messung nicht zu ändern. Regulierungen des Druckes von 1,5 bis zu 1 atm herab können mit dem Nadelventil NV₁ vorgenommen werden.

Der folgende Staudruckmesser St₁ dient zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit. In den Stromfluß des Wasserstoffs können mit Hilfe der angedeuteten Dreiwegehähne wahlweise die Kapillaren Ka₁, Ka₂ oder Ka₃ eingeschaltet werden. Der an diesen Kapillaren auftretende Druckabfall wird von einem Quecksilbermanometer angezeigt und ist ein Maß für die Strömungsgeschwindigkeit. Er beträgt maximal 250 Torr. Da auf der Ausgangsseite des Staudruckmessers stets praktisch Außendruck herrscht, muß auf der Eingangsseite ein Überdruck vorhanden sein, der mit Hilfe des Nadelventils NV₁ geregelt werden kann (Näheres S.43). Eine auf diese Weise eingestellte Strömungsgeschwindigkeit bleibt über lange Zeiträume äußerst konstant. Dies läßt sich einmal durch den relativ großen Druckabfall an den Kapillaren erklären (geringe Druckschwankungen werden ausgeglichen), zum anderen dadurch, daß das Reduzierventil RV bei der Einstellung von 1,5 atm seine größte Druckkonstanz besitzt.

Wie bereits erwähnt, strömt der Wasserstoff mit einem Druck von 1 atm (ca. 720 Torr) weiter, der durch das mit Prüfwasser gefüllte Überdruckventil ÜV überprüft werden kann. Geringste Druckschwankungen und Stauungen in der Apparatur werden hier registriert. Das Prüfl dient zur Erhöhung der Benetzbarkeit des Glases, was die Reproduzierbarkeit der angezeigten Druckwerte erheblich verbessert.

Die sich anschließende Kühlfalle KF (gekühlt durch flüssigen Stickstoff) dient zur Entfernung der Feuchtigkeit im Gas, vor allem aber auch zur Beseitigung des Quecksilberdampfes, der

den Katalysator vergiften könnte.

Es folgt das Gefäß mit Aktivkohle A. Eine Falle mit dem Durchmesser von etwa 3 cm, einer Länge von ca. 60 cm enthält 250 g Aktivkohle (Firma Merck, Korndurchmesser: 1 mm). Sie befindet sich in einem Dewar-Gefäß mit flüssigem Stickstoff. Die Apparatur gestattet es, den Gasstrom durch eine Umleitung am Kohlegefäß vorbeizuleiten. Es sei bemerkt, daß die Kohle selbst bei höchsten Strömungsgeschwindigkeiten praktisch keinen Widerstand darstellt (Näheres S.46).

Das Dosierventil DV besitzt nur bei Benutzung der Apparatur bei Niederdruck Bedeutung. Bei Normaldruck nimmt das Gas den eingezeichneten Umweg.

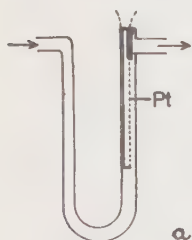
Das folgende Reaktionsgefäß RG hat die Form eines U-Rohres, in dessen einem Schenkel sich der Katalysator befindet (Einzelheiten über die Form des Reaktors S.57). Ebenfalls kann hier der Gasstrom unter Vermeidung des Reaktionsgefäßes weiterströmen.

Der Heizungs-ofen besteht aus einem Rohr mit etwa 3 cm Durchmesser und 60 cm Länge, in das der Reaktor etwa 50 cm tief eintaucht. Die Heizwicklung des Ofens ist so beschaffen, daß in der gesamten Länge stets gleiche Temperatur herrscht. Eine Prüfung hat ergeben, daß dies innerhalb eines Grades der Fall ist. Das durch den Ofen strömende Gas muß vor Erreichen des Katalysators die Reaktionstemperatur erreicht haben. Bei den höchsten Strömungsgeschwindigkeiten steht hierzu lediglich etwa 1/2 Sekunde zur Verfügung. Aus der Tatsache, daß durch Variation der Geschwindigkeiten keine Abweichungen der erwarteten Umsätze auftreten, läßt sich schließen, daß diese Temperatureinstellung stets erreicht war. Zur Temperaturmessung dient ein Thermoelement Th, das sich in engem Kontakt mit dem Reaktor befindet. Laut Eichung entspricht ein Spannungsanstieg von 1 mV einer Temperaturänderung von $26,0^{\circ}$. Die Temperaturregelung erfolgt durch ein bis 600°C reichendes Kontaktthermometer KT der Firma Jumo, das mit seinem Schaft bis etwa zur Mitte des Ofenrohres hineinragt. Durch periodischen Wechsel zwischen einem höheren und einem niederen Heizstrom läßt sich eine optimale Temperaturkonstanz von $\pm 0,5^{\circ}$ erreichen. Günstige

Bedingungen liegen dann vor, wenn die Differenz zwischen Unter- und Oberstrom möglichst gering und die Heizperioden möglichst gleich sind. Jedoch dauert die Einstellung dieser Temperaturkonstanz auf ihren optimalen Wert wegen der Trägheit des Kontaktthermometers recht lange. Soll während einer Messung die Temperatur schnell geändert werden, erweist sich diese Art der Regelung als unzweckmäßig. Der Ofen ermöglicht schnelle Erwärmung und Abkühlung, seine Temperatur kann für kurze Zeit relativ einfach von Hand geregelt werden. Wenn Ein- und Abschalten des Stromes schnell genug auf das zum Thermoelement gehörende Millivoltmeter reagiert, so steht die nur kurzzeitig benötigte Temperaturkonstanz nicht hinter der des Kontaktthermometers zurück.

Nach Passieren des Reaktors strömt das Gas zur Analyse in die Wärmeleitfähigkeitszelle WLZ. Hierzu wurden zwei Methoden verwandt. Für den ersten Teil der Messungen diente Platin als Leitfähigkeitsdraht (a.), für den zweiten wurde statt dessen ein Heißleiter benutzt (b.):

a. Die Zelle besteht aus einem metallischen U-Rohr. In einem

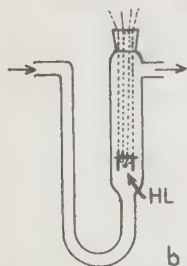


Schenkel befindet sich laut nebenstehender Skizze a ein Einsatz, der einen etwa 20 cm langen und 8μ dicken Platindraht trägt. Zur Erhaltung einer konstanten Drahtspannung wird ein Ende von einer kleinen Feder gehalten. Beide Enden des Drahtes werden gegeneinander isoliert aus der Zelle heraus zur Wheatstoneschen Brücke

a (S.47) geführt. Der Platindraht besitzt ursprünglich eine Silberschutzschicht und trägt die Bezeichnung "Wollaston"-Draht (Firma: Vakuumschmelze). Diese Schutzschicht muß mit halbkonzentrierter Salpetersäure abgeätzt werden. Zuvor wird der erwähnte Einsatz zum Schutz gegen die Säure mit einer Lackschicht bedeckt und der Wollaston-Draht angelötet. Die Lötstellen werden mit Wachs geschützt.

Die Zelle taucht in ein Bad mit flüssigem Stickstoff. Der Platindraht wird während der Messung beheizt (Heizleistung etwa 1 W), darf aber trotz seiner Länge das Gas nicht erwärmen. Um den hierfür erforderlichen raschen Wärmetransport nach außen zu ermöglichen, ist als Material für die Zelle Kupfer zweckmäßig.

- b. Hier kann man die Zelle aus Glas herstellen. Der Heißleiter hat die Größe eines Stecknadelkopfes, so daß eine ähnliche Gefahr der Erhitzung des Gases wie beim Platin nicht besteht (Heizleistung ca. 0,2 W). Der winzige Kern ist mit einer Heizwicklung umgeben, so daß der Heißleiter an zwei getrennten Stromkreisen beteiligt ist. Üblicherweise ist die benutzte Type (S.51) in einem kleinen verschlossenen Metallzylinder (Abmessungen etwa 1 cm) im Handel. Für unseren Fall ist die untere Kappe dieses Zylinders entfernt worden. Diese Anordnung hat einmal den Vorteil, daß das Gas in unmittelbarem Kontakt mit dem Heißleiter treten kann, zum anderen, daß der restliche Teil des Zylinders, der an den vier Zuleitungsdrähten in



einem Schenkel des U-Rohres hängt (s. Skizze b), den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit zurückdrängt. Diese Zelle läßt sich ersichtlich leichter handhaben als die erstere (Näheres s. S.51).

Als letztes folgt ein zweiter Strömungsmesser St_2 . Statt einer Kapillare wird hier das Nadelventil NV_2 benutzt, als Manometerflüssigkeit ein leichtflüssiges Öl (Duoseal-Pump-Oil). Dieses Gerät wird nicht geeicht und dient lediglich zur Kontrolle von Geschwindigkeitsschwankungen in der Leitung, die vom Strömungsmesser am Beginn der Apparatur nicht erfaßt werden. Besonders wichtig ist dies für sehr kleine Strömungsgeschwindigkeiten. Das Auffüllen der Dewargefäße mit flüssigem Stickstoff beeinflusst dann die Strömung recht erheblich. Die Existenz des Strömungsmessers St_2 bedingt in der Apparatur einen geringen Überdruck (wenige cm Wassersäule), der selbstverständlich vom Überdruckventil $ÜV$ registriert wird. Nach Passieren des Gerätes St_2 gelangt der Gasstrom ins Freie.

Zum Prüfen auf Dichtigkeit und zur Regenerierung der Aktivkohle (S.46) ist die Apparatur mit einer Quecksilberdiffusionspumpe zur Erzeugung von Hochvakuum verbunden.

Die Apparatur muß so gebaut sein, daß vom Gefäß mit Aktivkohle ab keine toten Volumina auftreten. Anderenfalls würde

bei Änderung der Gaszusammensetzung der Konzentrationsausgleich nur durch (langsame) Diffusion vor sich gehen, was die Messung empfindlich stören könnte.

3.1.2. Für Benutzung bei Niederdruck

Der 10 l-Kolben Kb ist mit einer Rotationspumpe, einem regulierbaren Luftventil LV und einem Quecksilbermanometer verbunden. Zwischen Saugwirkung der Pumpe und dem Lufteinlaß durch das Ventil stellt sich ein stationärer Zustand ein, der je nach Ventilstellung die exakte Regelung des benötigten Niederdrucks bis herunter zu etwa 10 Torr ermöglicht. Zum genaueren Messen eines Druckes unterhalb von 60 Torr steht weiterhin ein Ölmanometer zur Verfügung. Die Füllung besteht aus einem Spezialöl der Firma Leybold für Öldiffusionspumpen mit einem Dampfdruck von weniger als 10^{-6} Torr. Das große Volumen des Kolbens dient zum Ausgleich geringer Schwankungen der Pumpleistung. Durch Schließen des Hahns h_1 und Öffnen von h_2 wird das Ende der Apparatur mit dem Kolben in Verbindung gesetzt. Das strömende Gas nimmt sofort den gewünschten Niederdruck an, jedoch nur bis zum Dosierventil DV. Dieses Ventil stammt aus dem Massenspektrometer der Firma Carl Zeiss und läßt eine äußerst exakte und konstante Regelung des durchströmenden Gases zu. Zwischen diesem Ventil und dem Strömungsmesser St_1 bleibt der Normaldruck erhalten, der am Überdruckventil UV geprüft wird. Dies bietet zwei Vorteile: 1.) Der Druck innerhalb der Aktivkohle beträgt stets 1 atm. Etwaige Druckänderungen würden bis zur Konstanz eine sehr lange Zeit in Anspruch nehmen. Sollte während einer Messung der Druck örters variiert werden, so wäre dies praktisch nicht zu realisieren. 2.) Der Strömungsmesser St_1 ist nur für einen Ausgangsdruck von 1 atm geeicht. Es erübrigen sich Eichungen für niedrigere Drucke. Die Strömungsgeschwindigkeit im Niederdruckteil errechnet sich als Produkt aus angezeigtem Wert (St_1) und dem Druckverhältnis. Bei niedrigem P und v_v sinkt allerdings die Meßgenauigkeit des v_v bis auf etwa $\pm 5\%$ ab.

Bei niedrigen Drucken ist zu befürchten, daß der Reaktor vor allem bei hohen Temperaturen ein Strömungsindernis darstellt und einen Druckabfall verursacht. Unter ungünstigen Bedingungen könnte dieser Effekt nicht nur die Druckmessung,

sondern auch den Reaktionsverlauf stören. Das an die Apparatur angeschlossene Quecksilbermanometer M soll vor dem Versuch die Größe dieses Druckabfalls messen und anzeigen, ob eine Änderung der Meßbedingungen nötig ist.

Alle anderen Teile der Apparatur behalten die bereits beschriebene Funktion.

Für Messungen bei Niederdruck ist Hochvakuumdichtigkeit eine Voraussetzung. Geringste Mengen eindringender Luft beeinflussen die Reaktion und die Wärmeleitfähigkeit erheblich. Allgemein ist die genannte Forderung erfüllt, wenn die Undichtigkeit nicht größer als 10^{-5} Torr $l\ s^{-1}$ ist, d.h. wenn pro Sekunde nicht mehr als 1 Liter des Druckes von 10^{-5} Torr oder $1,3 \cdot 10^{-3}$ Liter des Druckes von 1 atm eindringt. Dies entspricht einer Menge von $6 \cdot 10^{-10}$ mol s^{-1} . Wird der Rauminhalt des zu überprüfenden Teils der Apparatur auf etwa 0,3 Liter geschätzt, so darf nach einem Auspumpen bis auf einen Restdruck von etwa 10^{-4} Torr der Druck innerhalb von 5 min höchstens auf 10^{-2} Torr steigen. Eine solche Prüfung ging jeder Messung voran.

3.2. Die Strömungsmessung

Wie bereits erwähnt, ist der Druckabfall Δp am Staudruckmesser St_1 ein Maß für die Geschwindigkeit v_v des durchströmenden Gases. Zur Eichung des Gerätes wird der Gasstrom bei einem Druck von 1 atm durch die 50 ml-Bürette B geleitet, die sich kurz vor Apparaturende befindet und als Seifenblasenrheometer dient. Der Quotient $50/t$ (t = Durchströmzeit der Lamelle durch die Bürette) stellt die zur jeweiligen Druckdifferenz Δp gehörende Volumengeschwindigkeit v_v dar. Den funktionellen Zusammenhang beider Größen für die Kapillaren $Ka_{1,2,3}$ gibt Abb.8 wieder. Zu den drei Kurven gehören jeweils verschiedene Ordinaten. Alle Eichkurven weisen geringe Krümmungen auf. Nach der Hagen-Poiseuilleschen Gleichung

$$v_v = \frac{r^4 \pi}{8 \eta l} \Delta p \quad (35)$$

r = Radius der Kapillare, l = deren Länge, η = Viskosität des H_2

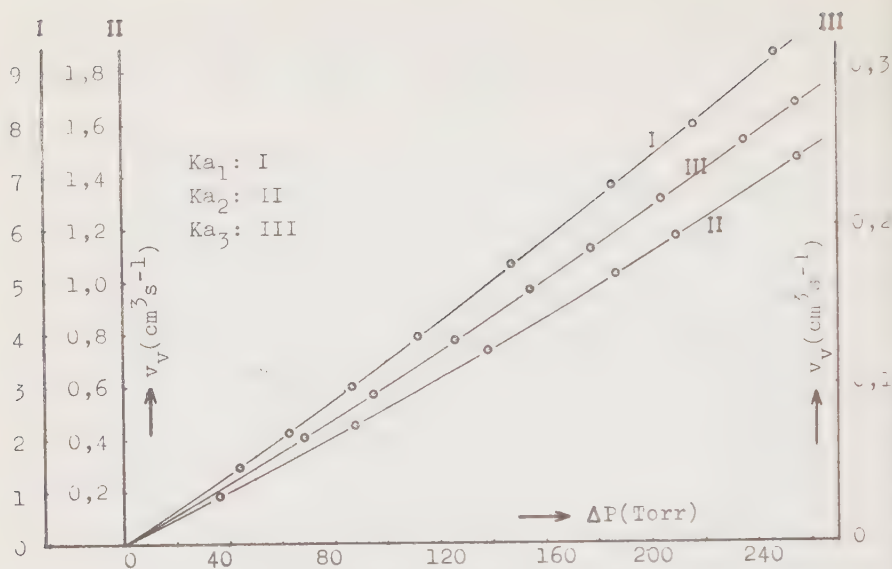


Abb.8 Eichkurven der drei Kapillaren

sollte man einen linearen Zusammenhang zwischen Durchströmmenge und Druckabfall erwarten. Jedoch ist die Gültigkeit der einfachen Hagen-Poiseuille-Beziehung auf inkompressible Flüssigkeiten und auf Gase mit geringer Druckänderung (relative Druckänderung maximal 10%) beschränkt. In unserem Fall liegen die Verhältnisse jedoch merklich entfernt davon, so daß Abweichungen zu erwarten sind.

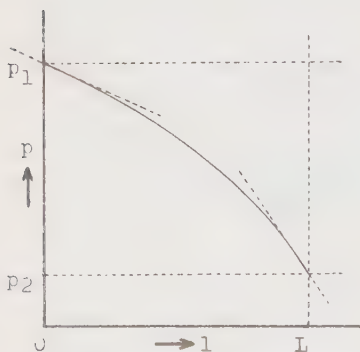


Abb.9 Schematischer Druckverlauf innerhalb der Kapillaren

Im Schema der Abb.9 soll der Druckverlauf innerhalb der Kapillare dargestellt werden. Er-sichtlich läßt sich auf jeden differentiellen Längenabschnitt dl die einfache Hagen-Poiseuille-sche Gleichung anwenden:

$$v_v = \frac{r^4 \pi}{8 \cdot \eta} \frac{dp}{dl} \quad (36)$$

Da nun v_v am Ausgang der Kapillare größer ist als am Eingang, ist notwendigerweise ebenfalls der

Druckabfall dp/dl am Ende größer als am Anfang, wie es der Kurvenverlauf in Abb.9 anzeigt. Der Druckabfall ist nicht linear. Nach der Kontinuitätsgleichung:

$$p_1 \cdot v_{v1} = p_2 \cdot v_{v2} = p \cdot v_v \quad (37)$$

ergibt sich in Verbindung mit Gleichung 36

$$\frac{v_{v2} p_2}{p} = \frac{r^4 \pi}{8 \cdot \eta} \frac{dp}{dl} \quad (38)$$

Durch Integration zwischen 0 und l, bzw. p_2 und p_1 erhält man:

$$v_{v2} = \frac{r^4 \cdot \pi}{16 \eta l} \frac{\Delta(p^2)}{p_2} \quad (39)$$

Eine elementare Umformung ergibt:

$$v_{v2} = \frac{r^4 \pi}{8 \eta l} \Delta p + \frac{r^4 \cdot \pi}{16 \eta l} \frac{(\Delta p)^2}{p_2} \quad (40)$$

Die Strömungsgeschwindigkeit läßt sich als Summe zweier Glieder darstellen. Für geringe Druckdifferenzen wird das Strömungsverhalten in der Hauptsache vom ersten Glied, für größere dagegen vom zweiten Glied beherrscht. Der erste lineare Teil der Formel ist erwartungsgemäß mit der unkorrigierten Hagen-Poiseuilleschen Gleichung identisch, der zweite bildet ein quadratisches Korrekturglied. Diesem additiven Korrekturglied entsprechen die Abweichungen in Abb.8. Die drei Eichkurven lassen sich ausgezeichnet durch Gleichung 40 darstellen. Der Ausdruck $\pi r^4 / 8 \eta l$ besitzt für die Kurven I, II, III die Zahlenwerte 23,2; 3,48 und 0,668 $\text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{atm}^{-1}$.

Aufgrund von Experimenten haben KAISER und STRUPPE(76) eine Formel gefunden, die mit Gleichung 39 bis auf einen Faktor von 2 identisch ist.

Bei der Ableitung der Gleichungen 39 und 40 wurden mehrere vereinfachende Voraussetzungen gemacht, so z.B. der vollkommen gleichförmige Stromfluß innerhalb der Kapillare und das Fehlen einer sogenannten Einlaufstrecke an deren Eingang, so daß für weniger günstig gelagerte Fälle weitere Korrekturen notwendig sind. Näheres hierüber siehe bei ERK(77).

3.3. Regenerierung und Präparierung der Aktivkohle

Vor jeder Messung wird das Gefäß mit Aktivkohle zu deren Regenerierung bei Zimmertemperatur unter Hochvakuum bis zu einem Restdruck von etwa 10^{-4} Torr evakuiert. Trotz des niedrigen Druckes bleiben erhebliche Mengen von Fremdstoffen in der Kohle zurück, die erst bei erhöhten Temperaturen desorbieren, jedoch für die Aktivität der Kohle ohne Belang sind (ausgenommen Sauerstoff s.u.). Es wurde der Versuch gemacht, bei einer geringen Kohlemenge, die beim Durchströmen nur eine unvollständige Umwandlung bewirkte, einen Unterschied in der Aktivität bei einer Regenerierungstemperatur von 20 und 200°C festzustellen. Ein solcher Unterschied trat nicht auf. Die Regenerierung bei Zimmertemperatur ist daher ausreichend. Da selbst bei 200°C nur ein geringer Teil des Sauerstoffs desorbiert, spricht dies für die Annahme, daß nicht die Kohleoberfläche, sondern der adsorbierte Sauerstoff der eigentliche Katalysator ist.

Nach der Regenerierung wird das Kohlegefäß mit einem Bad von flüssigem Stickstoff umgeben. Man läßt zunächst einen starken Wasserstoffstrom in die am Ende geschlossene Apparatur einströmen, so daß der Druck schnell auf 1 atm ansteigt. Dann drosselt man die Einströmgeschwindigkeit in dem Maße, wie die Adsorption durch die Kohle nachläßt. Nach etwa 20 min ist die Kohle gesättigt, nach einer Aufnahme von ca. 28 l Wasserstoff. Jetzt wird das Ende der Apparatur geöffnet. Es dauert jedoch noch etwa 1 Stunde, bis sich innerhalb der Kohle ein stationärer Zustand eingestellt hat, der erst die vollkommene Umwandlung des durchströmenden Wasserstoffs ermöglicht.

250 g Aktivkohle sind für die vollkommene Umwandlung des Gases bei einem maximalen Durchsatz von $10\text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ gerade ausreichend. Dies läßt sich leicht daran zeigen, daß bei geringerem Durchsatz die Umwandlung stets die gleiche bleibt, bei wesentlicher Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit jedoch eine Abnahme des Umsatzes zu bemerken ist. Für die Meßdauer eines Tages blieb die Aktivität der Kohle jeweils unverändert.

3.4. Die Wärmeleitfähigkeitsmethode

3.4.1. Bei Benutzung eines Platindrahtes

Die Wärmeleitfähigkeitsmethode zur Analyse der Gaszusammensetzung beruht auf der Verschiedenheit in der spez. Wärme der beiden Wasserstoffkomponenten. Nach Abb.1 besteht bei etwa 160°K ein Maximum in der Differenz beider Größen. Es empfiehlt sich daher, im Sinne einer möglichst großen Meßgenauigkeit die Analyse bei dieser Temperatur oder zumindest in deren Nähe durchzuführen. Die Meßzelle taucht in ein Bad mit flüssigem Stickstoff. Der Platindraht läßt sich leicht bis zu dieser optimalen Temperatur elektrisch aufheizen.

Jede Änderung der spez. Wärme bedeutet Ab- oder Zunahme der Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffs. Dies beeinflusst die vom erhitzten Platindraht nach außen abgegebene Wärmemenge - stets konstanter Stromfluß vorausgesetzt - , was Temperaturschwankungen ΔT am Draht hervorruft. Diese Temperaturschwankungen bedingen Änderungen ΔR im Widerstand des Drahtes und lassen sich mit Hilfe einer Wheatstoneschen Brücke (s.u.) messen.

Zur theoretischen Behandlung dieser Vorgänge sollen die funktionellen Zusammenhänge zwischen Gaszusammensetzung, spez. Wärme, Wärmeleitfähigkeit, Temperatur- und Widerstandsänderungen des Platindrahtes geprüft werden.

Der Zusammenhang zwischen Gaszusammensetzung und spez. Wärme ergibt sich aus Abb.1 wie folgt (x_p = Molenbruch des Parawasserstoffs):

$$x_p = \frac{C_v - C_{v0}}{C_{vp} - C_{v0}} = \frac{\Delta C_v}{\Delta C_{v0,p}} \quad (41)$$

C_v = Molwärme der Gasmischung (bei konstantem Volumen)
 C_{v0} = " des reinen Orthowasserstoffs "
 C_{vp} = " des reinen Parawasserstoffs "

Die Beziehung zwischen Molwärme und Wärmeleitfähigkeit λ ist nach EUCKEN(78) durch den Ausdruck:

$$\lambda = 2,25 R \cdot \eta + \eta \cdot C_v \quad (42)$$

gegeben (R = Gaskonstante, η = Viskosität des Wasserstoffs). Die Verknüpfung der beiden letzten Beziehungen lautet:

$$x_p = \frac{\Delta C_v}{\Delta C_{vo,p}} = \frac{\Delta \lambda}{\Delta \lambda_{o,p}} \quad (43)$$

Während sich die Ausdrücke $\Delta C_{vo,p}$ und ΔC_v mit der Temperatur (Abb.1) ändern, ist das Verhältnis dieser beiden und damit auch die Größe x_p von der Temperatur unabhängig. Dagegen ist die Drahttemperatur eine Funktion von x_p ($\Delta T = f(x_p)$), die nicht ohne weiteres angegeben werden kann. Allerdings besteht zwischen Temperatur und Drahtwiderstand für nicht allzu große Bereiche ΔT und ΔR ein linearer Zusammenhang(79).

FARKAS(22) hat nun innerhalb eines Fehlers von 1 % experimentell eine Proportionalität zwischen Gasszusammensetzung und Widerstandsänderung beobachtet, solange letztere nicht über einen Maximalwert von 5% des Gesamtwiderstandes hinausgeht. Für diesen Fall müssen wir demnach ebenfalls Linearität der Funktion $\Delta T = f(x_p)$ erwarten.

Steigert man **kontinuierlich** den Heizstrom des Platindrahtes, so wächst die Widerstandsdifferenz ΔR aus zwei Gründen an: Wegen Zunahme 1.) des Unterschiedes in den spez. Wärmen laut Abb.1, 2.) der Temperaturänderungen ΔT am Platindraht aufgrund stärkerer Überhitzung. Sobald ΔR die Grenze von 5% des Gesamtwiderstandes erreicht hat, besitzt der Heizstrom seine maximal zulässige Größe. Für die Untersuchungen wurden mehrere Drähte benutzt. Im Mittel besaß der Draht unter Arbeitsbedingungen einen Widerstand von etwa 250 Ω , nach Angabe von HEINING(79) betrug seine Temperatur etwa 140°K, die Temperaturdifferenz ΔT

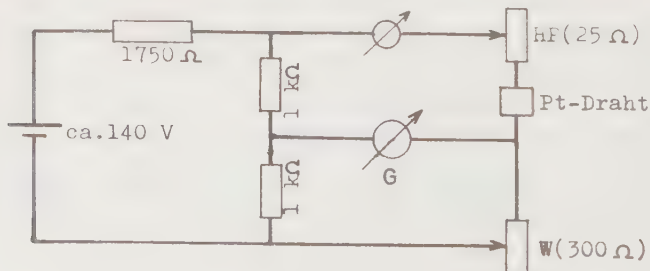


Abb.10 Schema der Wheatstoneschen Brückenschaltung für die Pt-Draht-Methode

ca. 5° . Demnach lag die Temperatur etwa 20° unter dem optimalen Wert. Jedoch weicht die Differenz in der spez. Wärme nicht wesentlich von der maximalen (Abb.1) ab.

Zur Messung der Widerstandsdifferenzen wird der Platindraht nach dem Schema der Abb.10 in eine Wheatstonesche Brückenschaltung eingebaut. In Reihe mit einem Helipot HP, einem Präzisionspotentiometer der Firma Beckman, bildet er einen Zweig dieser Brücke. Von den drei übrigen Zweigen sind zwei Festwiderstände und ein dritter variabel (W). Der Brückenstrom wird von einem Multiflexgalvanometer G der Firma Dr. B. Lange, Berlin, Type MGF O gemessen. Als Spannungsquelle dient ein hochstabilisiertes Netzgerät der Firma Rohde und Schwartz, Type NGU.

Ist die Brücke durch geeignete Einstellung des Widerstandes W einmal abgeglichen, so werden geringste Änderungen im Widerstand des Platindrahtes vom Galvanometer registriert. Am Helipot HP, das einen Widerstandsbereich von 25Ω besitzt und eine Ablesegenauigkeit von $10\text{ m}\Omega$ zuläßt, wird die Brücke erneut abgeglichen. Die Widerstandsänderung ist direkt am Helipot abzulesen. Da die Widerstandssumme von Platindraht und Helipot auf diese Weise stets gleich bleibt, ist damit in einem die Konstanz des Stromflusses gewährleistet, was für die Meßmethode eine Voraussetzung ist.

Oft wird der Galvanometeraus Schlag als Maß für die Widerstandsänderung angegeben(80,81). Jedoch ist der funktionelle Zusammenhang der letztgenannten Größen nur annähernd linear. Gleichzeitig wird die Konstanz des Stromflusses zu einer Schwierigkeit, da ja im Falle einer nicht abgeglichenen Brücke sich die Stromverhältnisse ständig ändern.

Leitet man nacheinander das Ausgangsprodukt ($50\% \text{ p-H}_2$) und das bei Totalumwandlung erreichbare Endprodukt ($25\% \text{ p-H}_2 = \text{n-H}_2$) durch die Zelle, so erhält man die maximale Widerstandsdifferenz, den sogenannten Bezugswert (ca. $12,5\Omega$). Bei den Einzelmessungen liegt die Zusammensetzung zwischen diesen beiden Grenzwerten. Es ergibt sich somit ein Widerstandswert, der den genannten Bezugswert in zwei Teile zerlegt. Ein Teil gibt den erzielten Umsatz an, der andere den nicht umgewandelten Rest, also den verbleibenden Abstand vom Gleichgewicht der Komponenten. Der Quo-

tient aus diesem letzten Teil und dem Bezugswert ist der relative Abstand vom Gleichgewicht und somit identisch mit ξ in Gleichung 33.

Die Größe des Bezugswertes wird vor jeder Messung, in manchen Fällen auch mehrmals während einer solchen, überprüft. Der Einfluß von Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit macht sich in einer geringen Verschiebung (wenige Prozente) der Grenzpunkte, nicht aber in der Größe des Bezugswertes bemerkbar. Aufgrund solcher Verschiebungen muß für jeden Einzelmeßwert einer der Grenzpunkte neu festgelegt werden.

Bei manchen Autoren(80,81) wird an Stelle des Widerstandes W (Abb.10) eine Vergleichszelle benutzt, die nur von Normalwasserstoff durchströmt wird. In einem solchen Fall heben sich die Strömungseinflüsse auf, so daß die genannten Verschiebungen entfallen - jedoch nur, wenn die Widerstände beider Platin-drähte gleich sind. Es hat sich aber gezeigt, daß die Meßunsicherheit, die durch eine zweite Zelle entsteht (s.u.), den erwähnten Vorteil bei weitem übersteigt.

Bei Druckerniedrigungen nimmt die Drahttemperatur aufgrund der abnehmenden Konvektion stark zu. Die Spannung muß jeweils soweit gesenkt werden, bis die ursprüngliche Temperatur wieder erreicht ist. Der Bezugswert bleibt bis zu etwa 300 Torr fast konstant und steigt bei noch niedrigeren Drucken bis auf das 1,5fache des normalen Wertes an.

Trotz der relativ einfachen und genauen Methode besitzt dieses Verfahren manche störende Nebenerscheinungen, die sich im wesentlichen in 6 Punkten zusammenfassen lassen:

- 1.) Große Empfindlichkeit gegen mechanische Erschütterungen,
- 2.) geringe Stabilität des sehr dünnen Drahtes,
- 3.) relativ großer Aufwand beim Auswechseln des Drahtes,
- 4.) Abhängigkeit des Bezugswertes vom Druck,
- 5.) mangelnde Konstanz der Widerstandswerte über längere Zeiten hin, wahrscheinlich verursacht durch Veränderungen an der Platinoberfläche,
- 6.) durch Konvektion innerhalb der Drahtzone hervorgerufene Schwankungen des Meßwertes.

Durch Verwendung eines anderen Meßverfahrens können manche dieser Nachteile beseitigt werden.

3.4.2. Bei Benutzung eines Heißleiters

Unter Heißleitern (Thermistoren)(82,83) versteht man kleine kugelförmige Teilchen aus Mischmetalloxiden mit einer Größenabmessung von weniger als 1 mm, die einen stark negativen Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes besitzen, d.h. deren Widerstand mit steigender Temperatur äußerst rasch abnimmt und die somit zu Temperatur- und Wärmeleitfähigkeitsmessungen sehr geeignet sind.

Die hier verwendete Type (Siemens, F 73-32/12u)* ist fremdgeheizt. Zwei getrennte Stromkreise sind erforderlich. Aufheizung und Widerstandsmessung geschehen unabhängig voneinander.

Eine Besonderheit des Heißleiters besteht in seiner exponentiellen Widerstands-Temperatur-Funktion:

$$R_T = R_{293} \exp(B \cdot (\frac{1}{T} - \frac{1}{293})) \quad (44)$$

Nach Firmenangabe besitzen die beiden Konstanten die Werte $R_{293} = 2500\Omega$ und $B = 3300^\circ K$. Jedoch sind für den Einzelfall

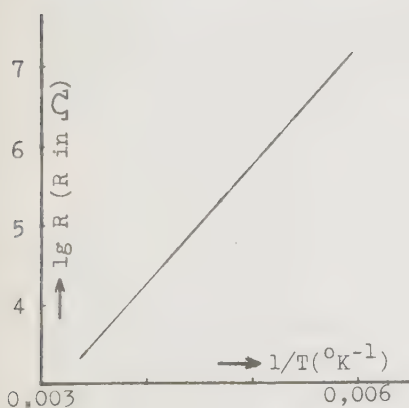


Abb.11 Widerstands-Temperatur-Funktion des benutzten Heißleiters nach Firmenangabe

Schwankungen bis zu 20% möglich, so daß anhand dieser Daten nur annähernde Aussagen über den Heißleiter gemacht werden können. Abb.11 gibt einen Eindruck vom starken Wachstum des Widerstands mit fallender Temperatur.

Soll nun ein derartiger Heißleiter HL (Abb.12) die Stelle des Platindrahtes einnehmen, so läßt sich ersichtlich die Gaszusammensetzung nicht mehr als eine lineare Funktion des

* Herrn Dr. Ruthemann von der Firma Siemens sei an dieser Stelle für seine Beratungen in der Heißleitertechnik herzlich gedankt.

Widerstandes beschreiben. Diese Schwierigkeit soll durch eine variierte Schalt- und Meßanordnung umgangen werden.

Ein weiteres sei erwähnt: Bei der für die Analyse optimalen Temperatur von 160°K besitzt der Heißleiter laut Abb.11 einen Widerstand von etwa $29\text{ M}\Omega$, ein Wert, der praktisch nicht mehr meßbar ist. Aus diesem Grunde muß die Temperatur der Heizwicklung wesentlich erhöht werden, obgleich die Differenz in der spez. Wärme der Wasserstoffkomponenten (Abb.1) dadurch etwas ungünstiger wird.

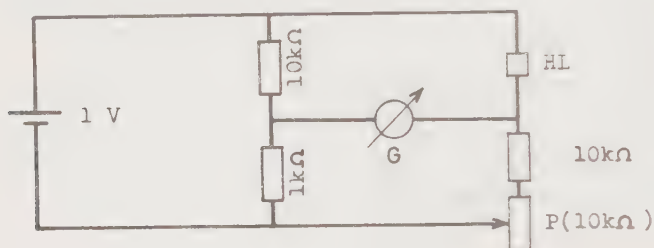


Abb.12 Schaltschema der Wheatstoneschen Brücke für den Heißleiter HL

Abb.12 gibt das Schaltschema für den Heißleiterstromkreis. Es ist ähnlich dem Schema der Abb.10 gebaut. Als Spannungsquelle dient der für Gittervorspannungen gedachte Anschluß des bereits beschriebenen Netzgerätes. Der zulässige Maximalstrom beträgt in diesem Fall 1 mA . Das Galvanometer G ist durch die wesentlich empfindlichere Type MG 5 ersetzt.

Durch geeignete Einstellung des Potentiometers P wird die Brücke abgeglichen. Der Widerstand des Heißleiters beträgt für eine Gasmischung mit 50% Parawasserstoff $186,5$, für Normalwasserstoff $128,5\text{ k}\Omega$. Dies entspricht Temperaturen von 214 , bzw. 219°K (laut Abb.11), sie liegen somit fast 60° oberhalb des Optimums. Nach Abb.1 ist der Unterschied in den spez. Wärmen auf etwa $2/3$ des Maximums gesunken. Es ist auffallend, daß ein Temperaturabfall von nur 5° einen Widerstandsanstieg um 50% bewirkt (das 10-fache des Platindrahtes). Es ist demnach eine wesentliche Steigerung der Meßgenauigkeit zu erwarten. Jedoch kann aus bereits erwähnten Gründen diese Wider-

standsdifferenz nicht als direktes Analysenmaß benutzt werden.

Ist die Brücke (Abb.12) abgeglichen, werden geringste Widerstands-(Temperatur-)änderungen vom Galvanometer registriert. Eine Neuabgleichung geschieht nun nicht innerhalb der Brücke, sondern durch eine Änderung des Heizstromes in dem Sinne, daß sich der ursprüngliche Widerstands-(Temperatur-)wert des Hei-

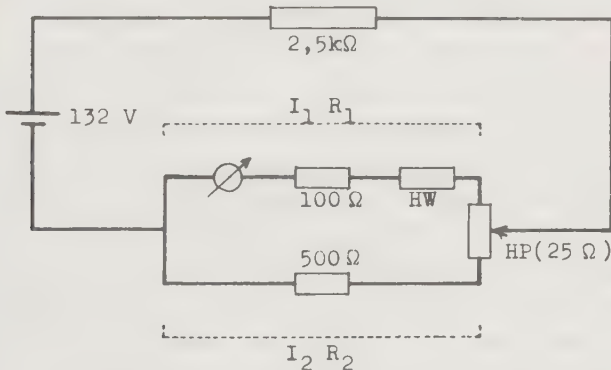


Abb.13 Stromkreis der Heizwicklung HW des Heißeiters

leiters wieder einstellt. Das Schaltschema des Heizstromkreises zeigt Abb.13. Spannungsquelle und Helipot HP sind die gleichen, wie sie zur Methode mit Platindraht benutzt wurden. Durch Variieren der Helipotstellung läßt sich der Heizstrom beeinflussen. Bei fester Helipotstellung gelten für die beiden parallelen Stromzweige die bekannten Beziehungen:

$$I_1 \cdot R_1 = I_2 \cdot R_2 \quad \text{und} \quad I_1 + I_2 = I \quad (45)$$

Nach Variieren der Helipotstellung um den Wert ΔR gilt:

$$(I_1 - \Delta I)(R_1 + \Delta R) = (I_2 + \Delta I)(R_2 - \Delta R) \quad (46)$$

Durch Umformung unter Benutzung von Beziehung 45 ergibt sich:

$$\Delta I = \frac{I}{R_1 + R_2} \Delta R \quad (47)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Größen I , R_1 und R_2 Konstanten sind, hat sich die eingetretene Änderung ΔI im Heizstrom als proportional der Helipotänderung ΔR erwiesen. Die Größe von I

ändert sich, wie leicht aus einer Rechnung hervorgeht ($\Delta R_{\max} = 15\Omega$), höchstens um 0,3% und kann in befriedigender Weise als konstant gelten.

Die Leistung N einer Heizwicklung wächst mit dem Quadrat des Stromes:

$$N = f \cdot I^2 \quad (48)$$

Für Leistungsdifferenzen ΔN gilt:

$$\Delta N = f (I_3^2 - I_4^2) = f ((I_4 + \Delta I)^2 - I_4^2) \quad (49)$$

$$= f (\Delta I + 2I_4) \Delta I \quad (50)$$

Hiernach besteht Proportionalität zwischen ΔN und ΔI , solange sich der Ausdruck $(\Delta I + 2I_4)$ nicht merklich ändert. Wie aus den Angaben der Abb.13 zu errechnen ist, beträgt I_4 etwa 37, ΔI etwa 1,2 mA. Der genannte Ausdruck schwankt demnach um 1,6%. **Zusammen** mit der erwähnten Unsicherheit in I von 0,3%, besteht in der Annahme eines linearen Zusammenhanges zwischen ΔN und ΔR ein Fehler von ca. $\pm 1\%$. Die Größe ΔN ist identisch mit der Änderung ΔQ der in den Gasraum abgegebenen Wärmemenge.

Eine Diskussion über die Abhängigkeit der Heißeleitertemperatur von der Größe x_p erübrigt sich hier, da ja auf die beschriebene Weise durch Variation des Heizstromes Temperaturkonstanz gewährleistet ist. Jedoch ist eine Diskussion der Funktion $\Delta Q = f(x_p)$ notwendig. Nach CREMER(11) ist

$$\Delta N = \Delta Q = C \int_{T_0}^T x_p \cdot dT \quad (51)$$

T_0 = Temperatur des umgebenden Bades

Da die Grenzpunkte des Integrals T_0 und T während des gesamten Meßvorganges konstante Werte sind und x_p von der Temperatur unabhängig ist, wird die Funktion zwischen ΔN und x_p linear. Hiermit haben wir den Anschluß an die im vorigen Abschnitt beschriebenen Zusammenhänge erreicht. Die ΔR -Werte sind somit innerhalb eines Fehlers von $\pm 1\%$ der Gaszusammensetzung proportionall. Eine Testmessung hat dieses Ergebnis bestätigt.

Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit liegt in der gleichen

Größenordnung wie bei der Platindrahtmethode. Es gilt daher das dort gesagte.

Bei Druckerniedrigung steigt ebenfalls wie dort die Temperatur an. Jedoch wird hier der Heizstrom nicht gesenkt, sondern die Brücke wird durch Variieren des Potentiometers P (Abb.12) erneut abgeglichen, damit der Heizstrom stets im gleichen Bereich bleibt. Dadurch wird Konstanz des Bezugswertes bis herab zu Drucken von ca. 50 Torr erreicht. Selbst bei noch tieferen Drucken sinkt dieser Wert lediglich um 1 bis 2%.

Der wesentliche Unterschied zwischen den zwei verschiedenen Meßmethoden liegt in folgendem: Bei der Platindrahtmethode wird - Stromkonstanz vorausgesetzt - anhand der ΔR -Werte die Temperaturänderung des Drahtes gemessen. Bei der Heißeitermethode wird - Temperaturkonstanz vorausgesetzt - anhand der ΔR -Werte die Änderung in der Heizleistung bestimmt. Sowohl die Temperaturänderung im ersten Fall, wie auch die Heizleistungsänderung im zweiten Fall sind der Gaszusammensetzung proportional.

Die in 6 Punkten zusammengefaßten Nachteile der Platindrahtmethode treten beim Heißeiter zum größten Teil nicht mehr auf. Lediglich Schwankungen der Meßwerte in der Größenordnung von 1% des Bezugswertes bleiben zurück, die wahrscheinlich von lokalen Temperaturschwankungen des umgebenden Kühlbades stammen. Bereits Schwankungen von $0,05^\circ$ können den erwähnten Fehler hervorrufen.

Zwei Nachteile besitzt die Heißeitermethode:

- 1.) Wegen der sehr großen Widerstandswerte bei niedrigen Temperaturen muß die Messung unter Bedingungen durchgeführt werden, die nicht mehr optimal sind.
- 2.) Aufgrund der etwa 100 mal größeren Masse im Verhältnis zum Platindraht ist der Heißeiter gegenüber Änderungen der Wärmeleitfähigkeit relativ unempfindlich.

Diese Punkte werden jedoch einerseits durch die höhere Überhitzungstemperatur von etwa 140° (beim Platin 75°), andererseits durch die größere Temperaturempfindlichkeit des Heißeiters wieder ausgeglichen.

3.5. Untersuchungsmaterialien

3.5.1. Der Wasserstoff

Der zu den Experimenten benutzte Wasserstoff war elektrolytisch nachgereinigt und wurde in Stahlflaschen von der Firma Linde bezogen. Nach Angabe des Herstellers soll die Verunreinigung durch Sauerstoff und Stickstoff nicht mehr als 10 ppm betragen. Eine gaschromatographische Analyse des Wasserstoffs (Helium als Trägergas) konnte dies bestätigen. Selbst nach Durchströmen der Apparatur bei Niederdruck war die Verunreinigung des Gases nicht gestiegen. Eine weitere Reinigung des Gases erschien unnötig.

3.5.2. Der Katalysator und seine Anordnung

Als Katalysator dient ein 0,2 mm starker Nickelthermodraht (Degussa) verschiedener Länge. Das Material besitzt folgende annähernde Zusammensetzung:

94 %	Ni
3 %	Mn
2 %	Al
1 %	Si

Zu Vergleichsmessungen wird ein extrem reiner Nickeldraht von 0,1 mm Stärke (Vakuumschmelze, Typ Ni-S) benutzt, der einen Fremdstoffgehalt von höchstens 0,08% besitzt.

Vor ihrer Verwendung werden die Drahtproben zur Entfernung von Oberflächenverunreinigungen mit Benzol gewaschen, darauf etwa 1/2 min in konzentrierter Salpetersäure angeätzt, in destilliertem Wasser von Säureresten befreit und noch naß in das Reaktionsgefäß eingeführt (s.u.). Das Gefäß wird an die Apparatur angeschlossen und zum Trocknen des Drahtes evakuiert. Anschließend erhitzt man den Reaktor zur Reduktion der gebildeten Oxidschicht im langsamen Wasserstoffstrom etwa 1/2 Stunde auf 300°C, wodurch der Draht seine maximale Aktivität erhält.

Am Ende dieses Kapitels befindet sich eine elektronenmikroskopische Stereo-Aufnahme von der Oberfläche eines präparierten Drahtes in der Vergrößerung von etwa 1 : 2500. Sie läßt sich mit einem normalen Stereoskop betrachten. In der bewegten Oberflä-

che ist deutlich die Wirkung des Ätzens zu erkennen. Ein grob geschätzter Rauigkeitsfaktor von $\rho = 2$ scheint gerechtfertigt.

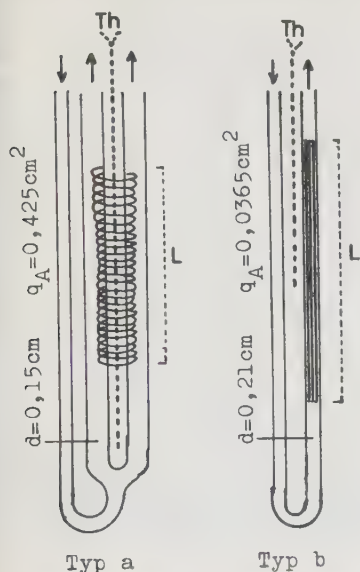
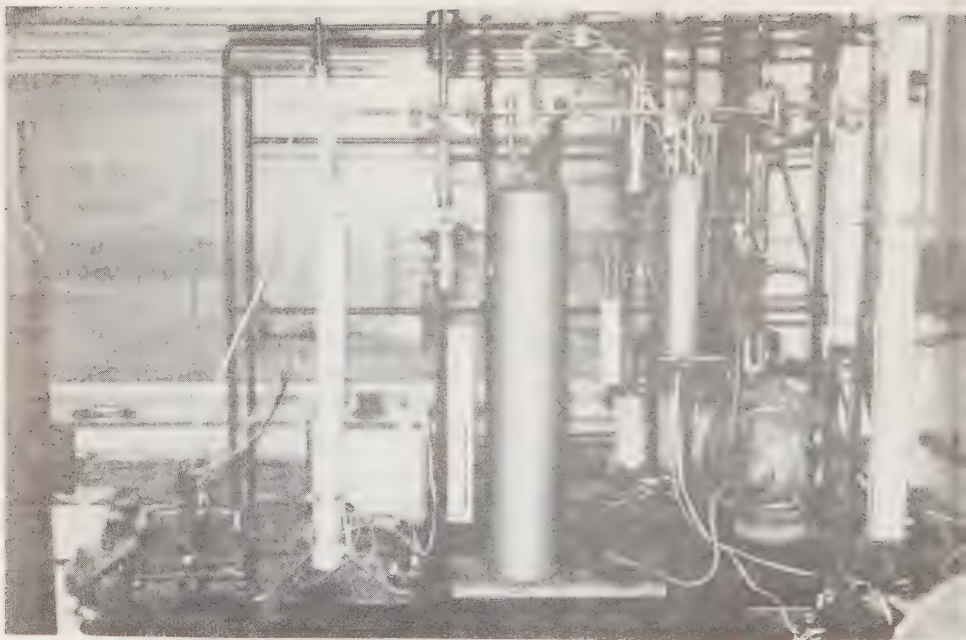
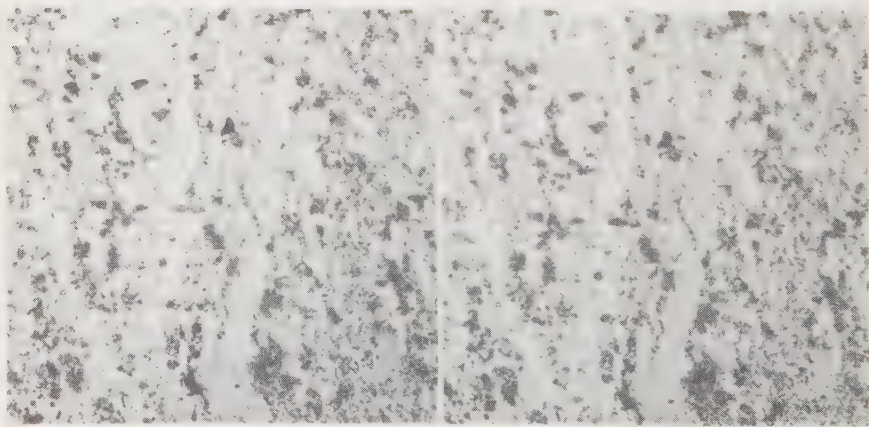


Abb.14 Reaktortypen und Katalysatoranordnung

Für die Versuche dienen zwei Formen des Reaktionsgefäßes, in denen der Katalysator eine verschiedene Anordnung besitzt (Abb.14). Bei Typ a befindet sich der Draht als Spirale in einem zylinderman-telförmigen Gasraum. Für die im folgenden beschriebenen Versuche ist es wichtig, daß durch Dehnen der Spirale die Länge der Katalysatorzone beliebig verändert werden kann, ohne daß die Katalysatormasse beeinflusst wird. Bei Typ b liegen mehrere Drähte der Länge nach in einem dünnen Glasrohr nebeneinander. Die geometrischen Daten gelten jeweils für den leeren Katalysatorraum.



Photographie der Strömungsapparatur



Stereo-Aufnahme der Nickeloberfläche
Vergrößerung 1:2500

4. VERSUCHSERGEBNISSE

4.1. Zur isobaren Kinetik

Unter isobaren und isothermen Bedingungen soll der Zusammenhang zwischen Umsatz und Reaktionsdauer geprüft werden. An die Stelle des Umsatzes tritt bei unseren Versuchen der nach Reaktionsende noch verbleibende relative Abstand vom Gleichgewicht ξ , an die Stelle der Reaktionsdauer die Verweilzeit am Katalysator Lq_B/v_v . Für die Reaktion erster Ordnung ergibt sich die Beziehung zwischen diesen beiden Größen durch Integration der Gleichung 18 oder 26 mit den Randbedingungen $t=0$ und $\Delta p_p = P/2$, bzw. $\Delta x_p = 1/2$. Die Lösung lautet in logarithmischer Form (im Gleichgewicht beträgt $p_p = P/4$, $x_p = 1/4$):

$$\lg \frac{\Delta p_p}{P/4} = \lg \frac{\Delta x_p}{1/4} = \lg \xi = -0,434 \, k \frac{L}{v_v} = -0,434 \, \frac{A' T_z}{T \cdot v_v} = -0,434 \, \frac{A}{v_v} \quad (52)$$

Der Wert von v_v wird bei Zimmertemperatur am Strömungsmesser abgelesen. Im heißen Reaktor ist v_v naturgemäß größer. Der hierdurch bedingte Faktor T_z/T laßt sich jedoch unter isothermen Verhältnissen in die Konstante A einbeziehen.

Unter den zahlreichen Möglichkeiten, die Parawasserstoffumwandlung auf die erste Ordnung hin zu prüfen, sei das Linearitätskriterium gewählt. Hierzu wird in graphischer Darstellung als Ordinate $\lg \xi$ und als Abszisse $1/v_v$ aufgetragen. Die Steigung der (linearen) Funktion ist $-0,434 \, A$. Auftretende Krümmungen sind stets ein Hinweis auf Abweichungen von der ersten Ordnung.

Die Gleichungen 33 und 34 enthalten als Parameter unter anderem die Länge der Reaktionszone L und deren Querschnitt q_B . Es ist zu erwarten, daß diese Größen eine Bedeutung für eventuelle Längsdiffusionseinflüsse besitzen.

Aus diesem Grunde soll in einer ersten Versuchsreihe der Einfluß von L geprüft werden. Der Querschnitt q_B bleibt unter Verwendung von Katalysatoranordnung Typ a (Abb.14) annähernd konstant (ca. $0,38 \, \text{cm}^2$, Genauerer siehe Tab.2).

Der ersten Messung ging die Prüfung voraus, ob durch Wandka-

talyse im erhitzten Glasgefäß eine Umwandlung stattfindet. Unterhalb von 600°C war dies nicht der Fall.

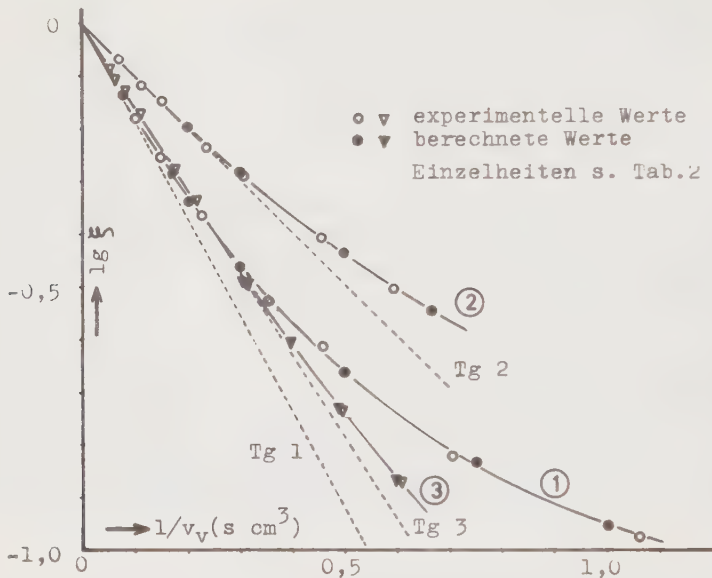


Abb.15 Einfluß der Länge der Katalysatorzone

Bei Messung 1 (Abb.15) besitzt L den Wert von 0,9 cm. Das Funktionsbild zeigt eine starke Krümmung. Nur für sehr hohe Strömungsgeschwindigkeiten läßt sich durch die Meßpunkte die Gerade Tg 1 ziehen, die sozusagen als Tangente zur eingezeichneten Kurve angesehen werden kann. Bei Messung 2 besitzt die Katalysatorzone bereits eine Länge von 4 cm. Meßkurve und Tangente Tg 2 haben sich angenähert. Bei Messung 3 ($L = 22,5\text{cm}$) ist die Abweichung von der Geraden nur noch gering.

Daß drei weitere Parameter (s. Tab.2), Temperatur, Aktivität und Katalysatormasse (= Länge l des verwandten Nickeldrahtes) bei diesen Messungen variieren, hat zwei Gründe: 1.) Der zur Veränderung der Reaktionszone nötige Eingriff in den Reaktor hatte weitgehende Vergiftung des Katalysators durch Luft zur Folge. 2.) Deshalb mußten Temperatur und Drahtlänge stets so geändert werden, daß die Aktivität zumindest annähernd vergleichbar blieb. Der Einfluß von L tritt trotzdem anschaulich in Erscheinung.

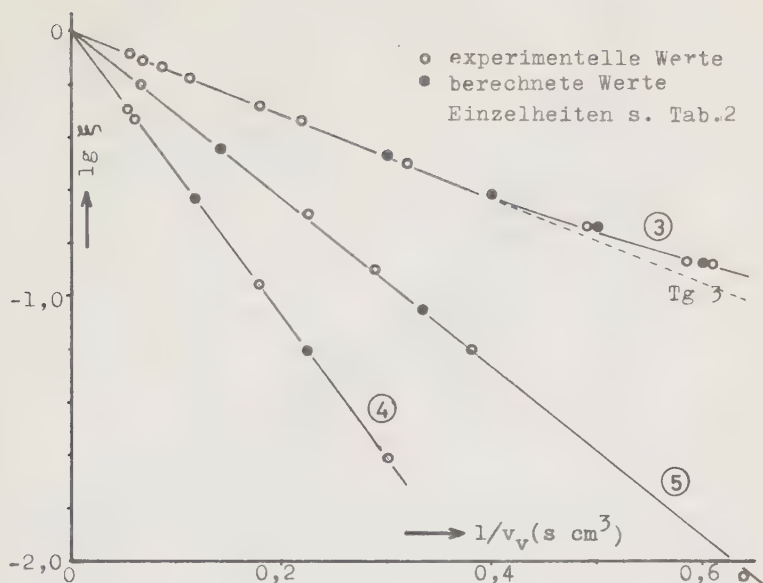


Abb.16 Einfluß der Querschnittsgröße

In ähnlicher Weise wird der Einfluß der Querschnittsgröße q_B geprüft. Die Länge L bleibt annähernd konstant (25 cm). Abb.16 erhält zum Vergleich die Kurve der Messung 3 mit einem $q_B = 0,422 \text{ cm}^2$. Durch Verwendung eines Reaktionsgefäßes (Typ b, Abb.14) mit einem geringeren $q_B = 0,034 \text{ cm}^2$ erhalten wir bei den Messungen 4 und 5 über den gesamten Meßbereich gerade Linien, bei Messung 5 sogar bis zu einem Umsatz von 99 %. Der Unterschied in der Aktivität der Messungen 4 und 5 trotz Gleichheit sämtlicher geometrischer Daten (s. Tab.2) wird später gedeutet. Hiermit ist es gelungen, über praktisch den gesamten Umwandlungsbereich die für die erste Ordnung geforderte Linearität zu realisieren. Diese Möglichkeit ist die Voraussetzung für zuverlässige Messungen von Temperatur- und Druckabhängigkeit der Reaktion.

Der Druck bei den Versuchen 1-5 beträgt 1 atm. Als Ergänzung wird die Reaktion bei Drucken von 103 und 26 Torr unter den sonst gleichen Bedingungen der Messung 1 durchgeführt. Nach Abb.17 läßt ein Vergleich der Messungen 1, 5 und 7 drei

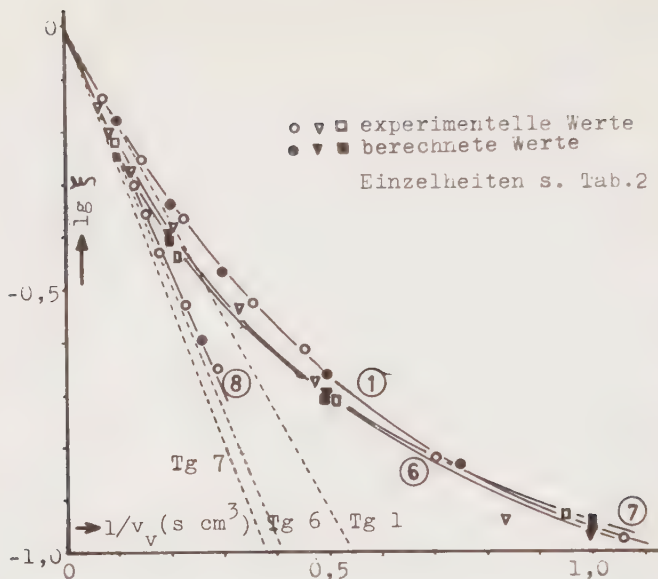


Abb.17 Einfluß des Druckes

Beobachtungen zu:

- 1.) Die drei Kurven verlaufen annähernd gleichförmig.
- 2.) Die Krümmung wird mit abnehmendem Druck stärker.
- 3.) Die Steigung der Tangenten nimmt mit sinkendem Druck zu.

Zur Messung 8 dient wiederum Reaktor Typ b. Erwartungsgemäß ist auch hier (74 Torr) keine Abweichung von der Linearität vorhanden.

Nach den beobachteten Resultaten läßt sich eine Annäherung an die Linearität, d.h. an die erste Ordnung durch folgende Bedingungen erreichen:

- 1.) Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit,
- 2.) Verlängerung der Reaktionszone,
- 3.) Verringerung des Reaktionsquerschnittes,
- 4.) Erhöhung des Druckes.

Zum Abschluß wollen wir auf die bereits erwähnte Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch das parabolische Geschwin-

Tabelle 2

Geometrische und kinetische Daten zu den Abb.15-17

Mssg.	T	P	l	L	q_B	$\frac{q_A - q_B}{q_B}$	v_v
Nr.	(°C)	(Torr)	(cm)	(cm)	(cm ²)		minim. (cm ³ s ⁻¹)
1	140	720	200	0,9	0,354	0,195	0,94
2	200	720	56	4	0,418	0,012	1,51
3	300	720	85	22,5	0,422	0,002	1,71
4	300	720	200	25	0,034	0,071	3,40
5	300	720	200	25	0,034	0,071	1,56
6	140	103	200	0,9	0,354	0,195	1,19
7	140	26	200	0,9	0,354	0,195	1,05
8	300	74	200	25	0,034	0,071	3,46

Mssg.	A	ψ	β	$D_{exp.}$	D_{theor}^*	störg.- freier Umwälg. bereich	unter- suchter Umwälg. bereich
Nr.	(cm ³ s ⁻¹)	maxim.		(cm ² s ⁻¹)	(cm ² s ⁻¹)	(%)	(%)
1	4,2	4,65	0,01	2,5	2,48	19	90
2	2,27	0,25	0,015	2,9	3,02	24	70
3	3,59	0,10	0,012	4,2	4,28	49	85
4	12,3	0,0062	0,025	-	4,28	99	97
5	7,26	0,016	0,015	-	4,28	97	99
6	5,5	15,2	0,003	10	17,7	11	90
7	6,0	139	0,0006	65	69	5	90
8	5,13	0,024	0,001	-	41,6	61	77

* Nach der Methode von HIRSCHFELDER(84) berechnet

digkeitsprofil zurückkommen. Teilt man eine Strömung mit der Bahngeschwindigkeit v in zwei oder mehrere ungleiche Teilgeschwindigkeiten, so gilt für jede der Teilgeschwindigkeiten die Reaktionsgleichung 29 in gleicher Weise wie auch für die mittlere Geschwindigkeit v :

$$\xi = \exp\left(-\frac{k \cdot L}{v}\right) ; \quad \xi_1 = \exp\left(-\frac{k \cdot L}{v} C_1\right) ; \quad \xi_2 = \exp\left(-\frac{k \cdot L}{v} C_2\right) \quad (53)$$

Die Konstanten C_1 und C_2 deuten die jeweilig erforderliche Variation der Bahngeschwindigkeit an, wobei $C_1 > C_2$ sein soll. Während die mittlere Strömungsgeschwindigkeit konstant bleibt, ist die Summe der Einzel- ξ -Werte größer als ξ , wie leicht gezeigt werden kann:

$$\exp\left(-\frac{k \cdot L}{v} C_1\right) + \exp\left(-\frac{k \cdot L}{v} C_2\right) > \exp\left(-\frac{k \cdot L}{v}\right) \quad (54)$$

$$\exp\left(-\frac{k \cdot L}{v} (C_1 - 1)\right) + \exp\left(-\frac{k \cdot L}{v} (C_2 - 1)\right) > 1 \quad (55)$$

Da laut Voraussetzung C_2 kleiner als eins ist, erhält der Exponent der zweiten e-Potenz einen positiven Wert. Die Ungleichung ist damit erfüllt. Anwachsen des ξ -Wertes bedeutet Absinken des Umsatzes. Der Einfluß des Geschwindigkeitsprofils wird somit verständlich.

Aus diesen Überlegungen folgen zwei weitere Ergebnisse:

- 1.) Auf die Verweilzeiteinheit bezogen ist der Umsatz der schneller strömenden Anteile größer als der der langsamer strömenden:

$$\frac{1 - \exp\left(-\frac{k \cdot L}{v} C_1\right)}{\frac{L}{v} C_1} < \frac{1 - \exp\left(-\frac{k \cdot L}{v} C_2\right)}{\frac{L}{v} C_2} \quad (56)$$

$$\left[C_1 - C_2 \exp\left(-\frac{k \cdot L}{v} (C_1 - C_2)\right)\right] \exp\left(-\frac{k \cdot L}{v} C_2\right) < C_1 - C_2 \quad (57)$$

Demnach könnte grundsätzlich den schneller strömenden Anteilen das größere "kinetische Gewicht" zugeschrieben werden (s. jedoch S.79).

- 2.) Die schnelleren, bzw. langsameren Teile verursachen jeweils Störungen der Reaktion, die in ihrer Wirkung entgegengesetzt sind. Es überwiegt die Störung des Teiles, der das größere kinetische Gewicht besitzt.

4.2. Zur nichtisobaren Kinetik

In diesem Abschnitt soll der Zusammenhang zwischen Umsatz und Gesamtdruck bei Konstanz von Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit geprüft werden. Zur graphischen Darstellung eignet sich die Auftragung von $\lg \xi$ gegen P . Da die Messungen unter Bedingungen durchgeführt werden, die keine Abweichung von der isobaren Reaktionsordnung von eins aufweisen (Verwendung von Katalysatoranordnung Typ b, Abb.14), sind zwei Variationen erlaubt:

- 1.) Nicht die Strömungsgeschwindigkeit v_v , sondern die Durchflußmenge (= Produkt aus P und v_v) dient als konstante Größe. Experimentell hat dies den Vorteil, daß bei Druckänderungen während der Messung die Einstellung des Strömungsmessers St_1 (Abb.7) nicht variiert zu werden braucht.
- 2.) Als Ordinatenmaß dient nicht $\lg \xi$, sondern die diesem Ausdruck proportionale auf die Katalysatoroberflächeneinheit bezogene Desorptionsgeschwindigkeit v_d ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$) der umgewandelten Wasserstoffmoleküle. Diese Größe ist identisch mit der bereits in den Gleichungen 7, 8, 12, 17 und 18 auftretenden Zahl x und macht in wesentlich anschaulicherer Weise eine Aussage über die Vorgänge am Katalysator. Die Berechnung dieser Zahl geschieht wie folgt: Aus der Gleichung 18 geht hervor:

$$v_d = x = k \cdot N \quad (N \text{ in } \text{mol cm}^{-2}) \quad (58)$$

Multiplikation mit der Oberfläche F des Katalysators und Verknüpfung mit Gleichung 31 ergibt:

$$v_d \cdot F = A \frac{N \cdot F}{q_{BL}} = A \frac{N_{\text{ges}}}{V} \quad (59)$$

Nach einer Kombination mit dem idealen Gasgesetz in der Form $N_{\text{ges}}/V = P/RT$, das für Wasserstoff hinreichende Gültigkeit besitzt, erhalten wir:

$$v_d = \frac{A \cdot P}{F \cdot R \cdot T} \quad (60)$$

Die Größe A enthält ein Temperaturglied. Nach Gleichung 52 läßt sie sich durch die meßbaren Werte $\lg \xi$, v_v , T und T_Z ausdrücken:

$$v_d = \frac{-\lg \xi \cdot v_v \cdot P}{0,434 \cdot R \cdot F \cdot T_Z} \quad (61)$$

Wie vorausgesetzt, ist das Produkt aus v_v und P konstant. Wir bestimmen v_v am Strömungsmesser. Entsprechend dem Aufbau der Apparatur ist an dieser Stelle $P=720$ Torr, $T_Z=293^\circ\text{K}$. Gleichung 60 vereinfacht sich zu:

$$v_d = -\lg \xi \cdot v_v \frac{1440}{1} \cdot 10^{-6} \quad (62)$$

l (cm) ist die Länge des verwandten Nickeldrahtes (Durchmesser: 0,2 mm), dessen Rauigkeitsfaktor zunächst unberücksichtigt bleibt.

Unter Berücksichtigung dieser Punkte erhalten wir bei konstantem v_v und l bei Benutzung der Gleichung 52 für $\lg \xi$ (v_v' und P sind hier Strömungsgeschwindigkeit und Druck im Niederdruckteil der Apparatur):

$$v_d = -G \cdot \lg \xi = C' \frac{1}{v_v'} = C \cdot P \quad (63)$$

In C' und C ist die Aktivität A als Faktor enthalten. Für die graphische Darstellung dient P als Abszissen-, v_d als Ordina tenmaß. Die Zahl C, genauer deren Änderung in Abhängigkeit von P wird somit zum Gegenstand der Untersuchung.

Zur Ableitung von 63 diente die Reaktionsgleichung 52 für die isobare Kinetik der ersten Ordnung. Daher ist ersichtlich, daß C nur dann eine konstante, bzw. v_d proportional P sein kann, wenn die nichtisobare Kinetik dem gleichen Gesetz folgt wie die isobare, d.h. wenn die nichtisobare Reaktionsordnung ebenfalls gleich eins ist.

Enthält C dagegen analog Gleichung 13 und 18 den Faktor $1/P$

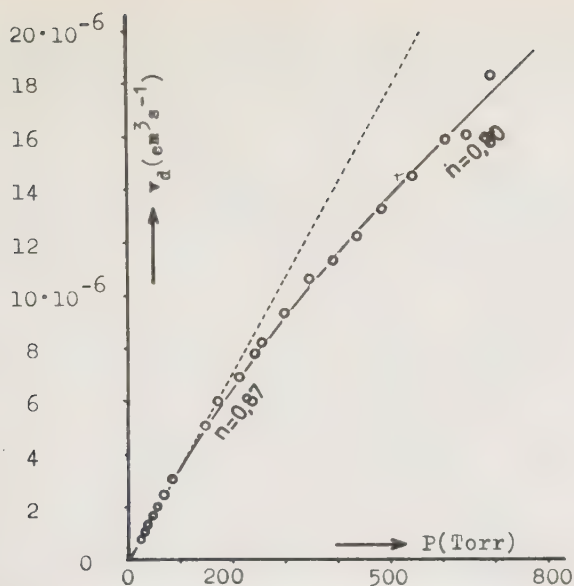


Abb.18 Druckabhängigkeit der Reaktion bei 169°C

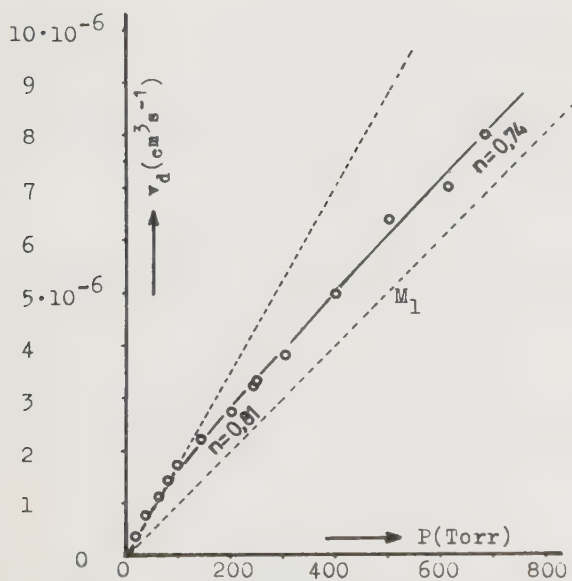


Abb.19 Druckabhängigkeit der Reaktion bei 136°C

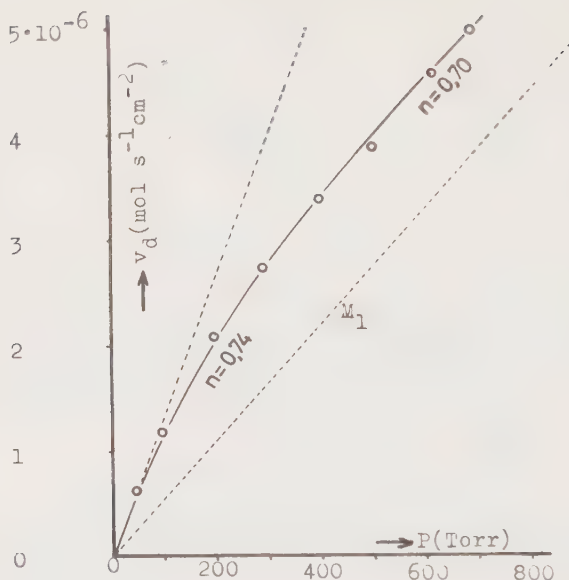


Abb.20 Druckabhängigkeit der Reaktion bei 103°C

($C = C''P^{-1}$), so ergibt sich ersichtlich als Bild eine Horizontale im Abstand $v_d = C''$ von der Abszisse. Dies entspricht definitionsgemäß nullter Ordnung. Gleichung 63 wird zur Berücksichtigung dessen folgendermaßen variiert:

$$v_d = C \cdot P = C'' \cdot P^{n-1} \cdot P = C'' \cdot P^n \quad (64)$$

Dieser Ausdruck gilt nicht nur für die Ordnungen eins und null, sondern auch für sämtliche Zwischenwerte. Die nun als Konstante anzusehende Zahl C'' besitzt für jede Ordnung verschiedene Dimension und Größe. Sollte jedoch die Ordnung n während einer Messung variieren, verliert C'' den Charakter einer Konstanten. Die Berechnung von n geschieht wie folgt: Aus

$$v_{d1} = C'' \cdot P_1^n \quad \text{und} \quad v_{d2} = C'' \cdot P_2^n \quad (65)$$

ergibt sich

$$n = \frac{\lg v_{d1} - \lg v_{d2}}{\lg P_1 - \lg P_2} \quad (66)$$

Für den Fall eines nicht konstanten n kann dieser Wert nur jeweils für kleine Kurvenzüge errechnet werden, innerhalb derer n und damit auch C^n annähernd als konstant angesehen werden können.

Nach beschriebener Weise wurden drei Messungen (Abb.18-20) bei den Temperaturen von 169, 136 und 103°C durchgeführt. Ein Vergleich der Resultate läßt sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

- 1.) Keine der drei Kurven entspricht im Gesamtverlauf nullter oder erster Ordnung.
- 2.) Für niedrige Drucke nähert sich die Reaktion der ersten Ordnung.
- 3.) Bei höheren Drucken nimmt die nach Gleichung 66 berechnete Reaktionsordnung ab.
- 4.) Mit abnehmender Temperatur steigt die Abweichung von der ersten Ordnung (Einzelheiten siehe jeweils in den Zeichnungen).

Die Bedeutung der Linien M_1 wird später erklärt.

Zum Abschluß sei erwähnt, daß sämtliche bei Niederdruck gemessenen Werte nicht allzu gut reproduzierbar sind. Bei Messung eines einzelnen Punktes zeigt der Umsatz eine langsam absinkende Tendenz, wenn der Druck von Punkt zu Punkt erniedrigt wird. Bei Druckerhöhung ist dieser Abfall teilweise rückgängig. Daher ist die relativ starke Streuung der Meßpunkte zu erklären, und aus gleichem Grund besitzen die in den Zeichnungen angegebenen Werte nur annähernde Gültigkeit. Jedenfalls handelt es sich hierbei nicht um apparative Fehler, sondern um Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche, auf die wir noch eingehen werden.

4.3. Zur Aktivierungsenergie

Die Temperaturabhängigkeit einer Reaktion wird allgemein durch die Arrhenius-Beziehung wiedergegeben:

$$\lg k = H - \frac{E}{4,6} \cdot \frac{1}{T} \quad (67)$$

Aus später noch zu behandelnden Gründen ersetzen wir für unsere Messungen die Geschwindigkeitskonstante k durch die bereits er-

Abb.21 Arrhenius-Diagramm von
Messungen unter verschiedenen
Bedingungen. Einzelheiten siehe
Text und Tab.2

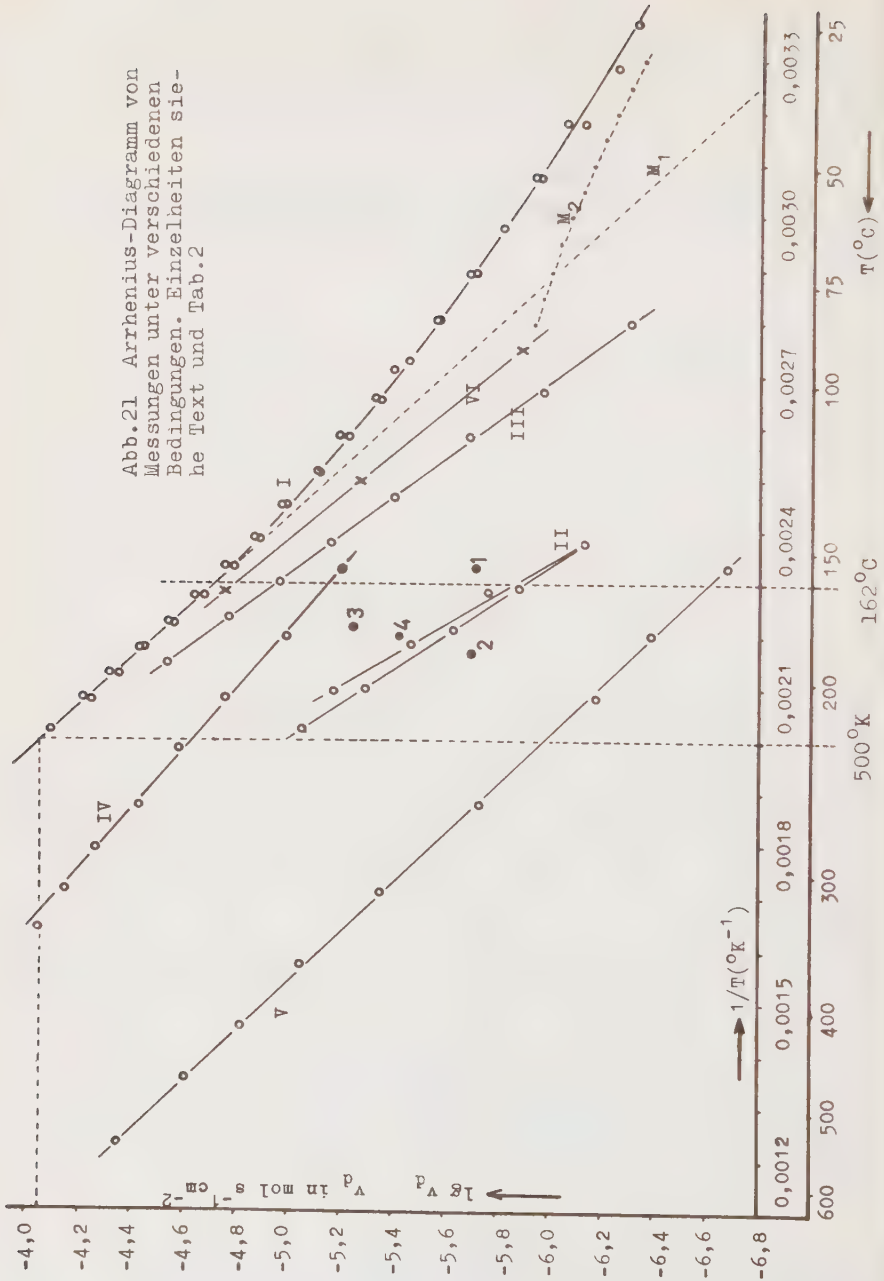


Tabelle 3

Kinetische Daten in Ergänzung zu Abb.21

Kurve	Temperaturbereich (°C)	E (kcal/mol)	v_d bei 162°C (mol s ⁻¹ cm ⁻²)
I	25 - 230	5,9 - 10,0	20 · 10 ⁻⁶
II	145 - 230	14,1 - 15,7	1,3 "
III	85 - 190	12,4	11,5 "
IV	160 - 350	8,0	7,25 "
V	150 - 460	8,7	0,24 "
VI	109 - 170	11,3	17,4 "
M_1	35 - 230	10,0	20 "
M_2	35 - 110	2,0 - 4,0	-

wähnte Größe v_d und benutzen die obige Gleichung in folgender Form:

$$\lg v_d = H - \frac{E}{4,6} \cdot \frac{1}{T} \quad (68)$$

Kurve I des Arrhenius-Diagramms (Abb.21) gibt in der beschriebenen Form zwischen 230°C und Zimmertemperatur bei Normaldruck die Beziehung zwischen $\lg v_d$ und $1/T$ wieder und entspricht entgegen der Erwartung keiner Geraden, sondern zeigt deutlich eine nach oben konkave Krümmung. Die Aktivierungsenergie E besitzt keinen konstanten Wert, sie schwankt zwischen 10,0 (230°C) und 5,9 kcal/mol (30°C), wobei der präexponentielle Faktor im gleichen Sinne abnimmt.

Eine Messung bei Niederdruck ließ sich aus den bereits erwähnten Gründen der schlechten Reproduzierbarkeit nicht durchführen. Es läßt sich jedoch indirekt auf ein Ergebnis schließen (S.97).

4.4. Die Bedeutung der Vorbehandlung des Katalysators

Zu den bisherigen Messungen wurde der Katalysator wie beschrieben präpariert. Wichtig war die 1/2-stündige Behandlung im Wasserstoffstrom bei 300°C vor Benutzung einer neuen Probe. Wir wollen den Einfluß auf die bisherigen Resultate prüfen, wenn wir diesen letzten Schritt in der Präparierung in dreierlei Weise variieren:

- a. Die 1/2-stündige Behandlung bei 300°C unterbleibt. Der Reaktor wird auf 230°C aufgeheizt, anschließend wird die Temperatur sofort zur Messung der Aktivierungsenergie bis 145°C gesenkt und wieder zur Prüfung der Reproduzierbarkeit des erhaltenen Ergebnisses auf 230°C erhöht (Kurvenzug II, Abb.21). Die Linien für auf- und absteigende Temperatur decken sich nicht, während der Messung ist die Aktivität des Katalysators kontinuierlich gewachsen. Jedoch verlaufen beide Linien steiler als Kurve I, besitzen demnach einen höheren Wert von E (ca. 15 kcal/mol) und liegen in ihrer Gesamtaktivität erheblich niedriger. Unter gleichen Bedingungen ist Kurve III zwischen den Temperaturen 190 und 85°C gemessen worden. Sowohl in Aktivität, Steigung und Reproduzierbarkeit liegt diese Messung zwischen den Kurven I und II. Lediglich die bereits bei 85°C auftretende Krümmung von Kurve I ist unterblieben (Näheres siehe Tab.3).

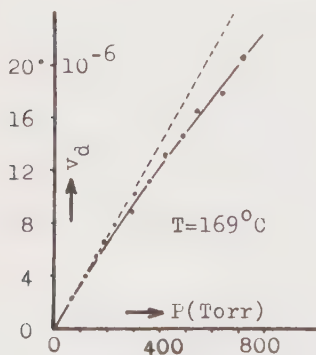


Abb.22 Druckabhängigkeit unter den Bedingungen der Kurve III in Abb.21

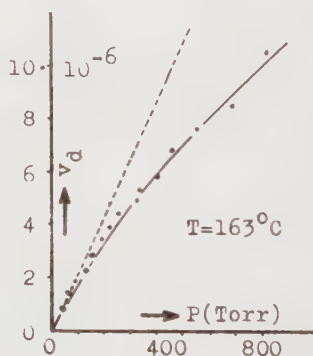


Abb.23 Druckabhängigkeit unter den Bedingungen der Kurve IV in Abb. 21

Eine Messung der Druckabhängigkeit unter diesen Bedingungen bei 169°C (Abb.22) zeigt in der Kurvengestalt beim Vergleich mit Abb.18 eine um wenig geringere Abweichung von der ersten Ordnung.

- b. Hier wird der Katalysator etwa $1/2$ Stunde bei 350°C im Wasserstoffstrom vorbehandelt. Die Linie IV (Abb.21) gibt für diesen Fall das Ergebnis zwischen 350 und 160°C wieder. Die Kurve verläuft flacher als I, die Gesamtaktivität liegt ebenfalls niedriger.

Die Druckabhängigkeit, gemessen bei 163°C (Abb.23), läßt beim Vergleich mit den Abb. 22 und 18 auf eine stärkere Abweichung von der ersten Ordnung schließen.

- c. Im letzten Beispiel leiten wir bei 600°C etwa 1 bis 2 Stunden Wasserstoff durch den Reaktor. Hier erfährt der Katalysator einen Aktivitätsabfall etwa um den Faktor 100. Die Linie V (Abb.21) beschreibt die Temperaturabhängigkeit zwischen 460 und 150°C ; sie verläuft etwas flacher als der obere Ast von Kurve I (s. Tab.3).

Die Druckabhängigkeit unter diesen Bedingungen (Abb.24-27) zeigt deutlich eine mit steigender Temperatur zunehmende Annäherung an die Linearität. Bei 347°C wird erstmalig der gesamte Druckbereich von der ersten Ordnung beherrscht. Jedoch sei erwähnt, daß die Kurvengestalt von Abb.24 (200°C)

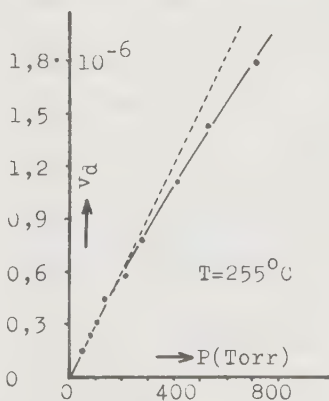
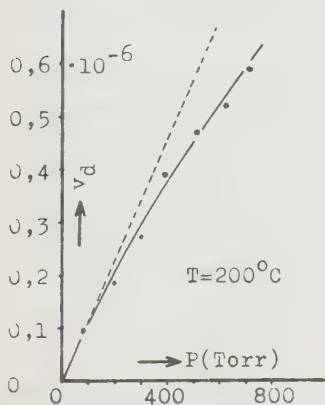


Abb.24 und 25 Druckabhängigkeit unter den Bedingungen der Kurve V in Abb. 21

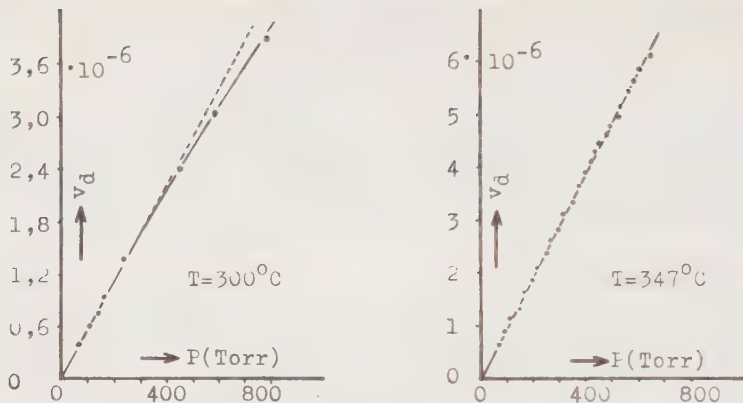


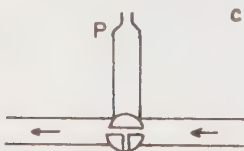
Abb.26 und 27 Druckabhängigkeit unter den Bedingungen der Kurve V in Abb. 21

der von Abb.18 sehr ähnlich ist, obgleich bei Abb.24 wegen der höheren Temperatur eine stärkere Annäherung an die Linearität zu erwarten gewesen wäre. Dies läßt darauf schließen, daß unter den herrschenden Bedingungen eine Tendenz zur Erniedrigung der Ordnung besteht.

4.5. Der Einfluß von Fremdgaspulsen

Unter Pulstechnik verstehen wir in unseren Fall das einmalige Einleiten kleinster Mengen Fremdgase in die von Wasserstoff durchströmte Apparatur. Im Schema der Apparatur (Abb.7) geschieht dies an der Stelle ν . Die Verbindung zwischen dem Manometer M und der Apparatur wird gelöst, um dort die Fremdgase auf im Einzelfall verschiedene Weise einzuführen. Als Fremdgase dienen O_2 , NH_3 , H_2O , BCl_3 , Cl_2 und N_2 . Der Katalysator ist - wenn nicht besonders erwähnt - normal vorbehandelt. Der Druck beträgt stets 1 atm.

4.5.1. O_2 -Pulse:



Der Teil der Apparatur, der zur Aufnahme der Pulse dient, entspricht nebenstehender Skizze c. Im Normalfall strömt der Wasserstoff in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung bei der eingezeichneten Stel-

lung des Dreiwegehahns. Das kurze Stück der Leitung P enthält Luft. Wird nun das Stück P nach oben hin verschlossen und der Dreiwegehahn für etwa 1 Sekunde um 180° gedreht, so dringt durch Diffusion eine geringe Menge Luft in den Wasserstoffstrom. Es wird angenommen, daß der gleichzeitig vorhandene Stickstoff nicht störend wirkt. Zunächst wird ein O_2 -Puls durch den leeren erhitzten Reaktor geschickt, um zu prüfen, ob eventuell ein an der Glaswand haftender Sauerstoff eine Umwandlung bewirkt. Dies ist nicht der Fall. Die Ergebnisse lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

- Bei jeder Temperatur haben die O_2 -Pulse eine Aktivitätserhöhung von ca. 20% zur Folge. Bei Wiederholung der Pulse steigt die Aktivität nur noch gering, bis nach Erreichung eines Maximums ein Aktivitätsabfall eintritt.
- Diese Aktivitätserhöhung ist reversibel, jedoch ist die zur Regenerierung nötige Zeit sehr verschieden. Bei $109^\circ C$ verläuft die Regenerierung sehr rasch (wenige Minuten), bei $140^\circ C$ weniger rasch (ca. 1/2 Stunde), bei $170^\circ C$ unmeßbar langsam und bei $350^\circ C$ (hier Katalysatorpräparierung nach Kurve V, Abb.21) etwa vergleichbar mit $140^\circ C$. Es besteht ein deutliches Minimum in der Regenerierbarkeit bei $170^\circ C$.

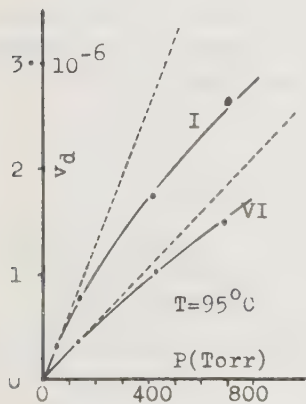


Abb.28 Vergleich der Druckabhängigkeit unter den Bedingungen der Kurven I und VI in Abb.21.

- Eine sofort nach dem O_2 -Puls erfolgte Evakuierung des Reaktors bis auf 10^{-2} Torr stellt die ursprüngliche Aktivität augenblicklich wieder her.
- Wird nach einem O_2 -Puls bei $170^\circ C$ evakuiert und anschließend die Arrhenius-Kurve bis zu $109^\circ C$ gemessen, so ergibt sich (Kurve VI, Abb.21) eine steilere Gerade als bei Kurve I und gleichfalls fehlt die für tiefe Temperaturen charakteristische Krümmung der Kurve.

- e. Wird im Anschluß an die Messung d. der Reaktor schnell für einige Minuten auf 300°C erwärmt und erneut die Arrhenius-Beziehung gemessen, so ergibt sich die ursprüngliche Kurve I. Ein O_2 -Puls bei 109°C erniedrigt die Aktivität nicht auf den Wert von Kurve VI, sondern ergibt in Übereinstimmung mit a. einen schnell regenerierenden positiven Effekt.
- f. Die Druckabhängigkeit bei 95°C unter den Bedingungen der Messungen I und VI gibt Abb.28 wieder. Neben dem zu erwartenden Unterschied in der Aktivität (= prop. v_d) beider Messungen finden sich entsprechende Unterschiede in der Abweichung von der ersten Ordnung. Die zu Kurve I gehörende Messung ähnelt sehr der Abb.20.
- g. Zu einem letzten Versuch wird dem Wasserstoff ein ständiger geringer Sauerstoffstrom beigemischt (weniger als $1^{\circ}/_{00}$). Diese ständige geringe Menge bedeutet bereits starke Vergiftung des Katalysators mit einem Aktivitätsabfall etwa um den Faktor 10.

4.5.2. NH_3 -Pulse:

Hierzu wird die Leitung P in obiger Skizze einige Millimeter hoch mit einer mäßig konzentrierten wässrigen Ammoniaklösung gefüllt. Durch kurzes Drehen des Dreiwegehahns gerät etwas NH_3 -Dampf in den Wasserstoff, dessen Ergebnisse in folgendem zusammengefaßt werden (mitgeführter H_2O -Dampf kann das Ergebnis, wie aus unterem hervorgeht, nicht verfälschen):

- a. NH_3 -Pulse verursachen bei jeder Temperatur negative Effekte (ca. 30%). Durch Wiederholen der Pulse läßt sich die Aktivität fast bis auf den Wert null erniedrigen.
- b. Dieser Effekt ist bei tiefen Temperaturen nicht, bei höheren (ab 300°C) selbst durch Evakuieren nur zum geringen Teil reversibel.
- c. Eine unter diesen Bedingungen aufgenommene Arrhenius-Kurve ähnelt der Kurve VI in Abb.21.

4.5.3. H_2O -Pulse:

Die Technik ist die gleiche wie für die NH_3 -Pulse, statt Ammoniaklösung dient reines Wasser. Der katalytische Effekt ist

positiv, ähnelt in seinem Verhalten sehr den O_2 -Pulsen. Wird allerdings beim Pulsen darauf geachtet, daß ein kleiner Wassertropfen in den Gasstrom eindringt, so daß der Wasserstoffstrom einen konstanten ständigen Feuchtigkeitsgehalt besitzt, so bleibt der Effekt stets positiv.

4.5.4. BCl_3 -Pulse:



Bortrichlorid wird zunächst in einem Vorratsgefäß (nebenstehende Skizze d) gespeichert. Dieses Gefäß wird mit dem Leitungsstück P verbunden und zunächst im Sinne der angedeuteten Pfeile mit Wasserstoff durchspült, während das Gefäß selbst geschlossen bleibt. Anschließend wird der Inhalt des Gefäßes mit Hilfe der Dreiwegehähne mit P verbunden. Durch Diffusion kann nun auf die gleiche Weise wie bei den übrigen Pulsen eine geringe Menge BCl_3 in die Wasserstoffleitung eindringen.

Der Effekt des BCl_3 -Pulses ist stark negativ. Durch Wiederholen läßt sich der Katalysator vollkommen vergiften. Erst bei $300^{\circ}C$ ist diese Vergiftung teilweise reversibel.

4.5.5. Cl_2 -Pulse:

Es dient die gleiche Technik wie beim BCl_3 -Puls. Hier tritt ebenfalls stark negativer Effekt auf, der ähnliche Eigenschaften wie beim Bortrichlorid aufweist.

4.5.6. N_2 -Puls:

Hier dient ebenfalls die gleiche Technik wie beim Bortrichlorid. Der Effekt ist äußerst schwach positiv. In kürzester Zeit hat sich der ursprüngliche Wert wieder eingestellt. Die bei den O_2 -Pulsen vorausgesetzte Tatsache, daß der Stickstoffgehalt der Luft nicht störend wirkt, hat sich damit hinreichend bestätigt.

5. DIE DIFFUSIONSVERHÄLTNISSE IM REAKTOR

Wie bereits erwähnt, sind unsere experimentellen Resultate nur zuverlässig, wenn die Kinetik durch Diffusionseinflüsse nicht gestört wird. Es ist zwar gelungen, unter bestimmten Bedingungen die isobare Reaktionsordnung von eins über praktisch den gesamten Umwandlungsbereich zu realisieren. Dies sagt jedoch zunächst nichts über das Fehlen von Diffusionsstörungen aus. Es bleibt daher zu prüfen, 1.) ob die beobachteten Abweichungen von der isobaren ersten Ordnung ausschließlich durch Längsdiffusion verursacht werden, 2.) unter welchen Bedingungen eine solche Diffusion zu vernachlässigen ist und 3.) ob diese Bedingungen für die Messungen 4, 5 und 8 (Abb. 16 und 17) wirklich zutreffen. Daher sollen im folgenden für den speziellen Fall unserer Experimente die möglichen Störungen durch eine zu langsame Querdiffusion, das parabolische Geschwindigkeitsprofil und die Existenz einer Längsdiffusion diskutiert werden.

Es sei erwähnt, daß im Reaktor stets laminare Strömung herrscht, die Reynolds-Zahl liegt jeweils weit unterhalb 100.

5.1. Die Querdiffusion

Liegt dem Experiment eine heterogene Gasreaktion erster Ordnung zugrunde, so läßt sich die Störung durch eine zu langsame Querdiffusion nach DAIKÖHLER(67) durch eine Kennzahl β erfassen:

$$\beta = \frac{k' \cdot d}{2D} \quad (69)$$

k' hat die Bedeutung der auf die Oberflächeneinheit bezogenen Aktivität ($k' = A/F$). d ist der Durchmesser des Reaktionsgefäßes (Typ b, Abb. 14), bzw. des zylindrischen Mantels (Typ a). Solange nun der Zahlenwert von β unterhalb von 0,1 liegt, ist nach DAIKÖHLER die Störung durch eine zu langsame Querdiffusion zu vernachlässigen. Die für unsere Experimente berechneten β -Werte finden sich in Tab. 2. Sie liegen sämtlich weit unter dem genannten Wert, so daß ein derartiger Einfluß auf unsere Messungen keinen Einfluß hat.

5.2. Das Geschwindigkeitsprofil

Das parabolische Geschwindigkeitsprofil beschreibt die inhomogene Verteilung in der Geschwindigkeit der Volumenelemente. Für die Reaktion dagegen besitzt nur die Geschwindigkeitsverteilung der Einzelmoleküle Bedeutung. Da nun die Moleküle durch Querdiffusion zwischen den Volumenelementen ständig wandern, ergibt sich von vorneherein, daß das parabolische Geschwindigkeitsprofil für die Moleküle nicht mehr gilt. Ist darüber hinaus die erwähnte Querdiffusion genügend rasch, so ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines jeden Moleküls in jedem Volumenelement nahezu gleich. Während also die inhomogene Geschwindigkeitsverteilung der Volumenelemente bestehen bleibt, unterscheiden sich die Strömungsgeschwindigkeiten der Einzelmoleküle nur unmerklich. Bei einem $\beta < 0,1$ darf das Geschwindigkeitsprofil vernachlässigt werden.

5.3. Die Längsdiffusion

Als Ursache der beobachteten Abweichungen von der ersten Ordnung bleibt somit in Übereinstimmung mit NOLLER, ANDREU, SCHWAB(74) lediglich ein Einfluß der Längsdiffusion. Jedoch vor dem Versuch, die Messungen 1-8 (Abb. 15-17) durch Gleichung 33 und 34 darzustellen, ist eine Diskussion der in diesen Gleichungen vorhandenen Parameter A und D nötig.

Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit nähern sich die Kurven der Messungen 1-8 zunehmend der Linearität. Wenn wir annehmen dürfen, daß unter diesen Bedingungen der Längsdiffusionseinfluß unmeßbar klein wird, stellt die Gerade, die durch die in diesem Bereich liegenden Meßpunkte gezogen wird (= eingezeichnete Tangente), das Funktionsbild der diffusionsungestörten Reaktion dar. Nach Gleichung 52 läßt sich daraus A berechnen (s. Tab. 2).

D können wir nicht auf ähnlichem Wege ermitteln. Zwar lassen sich nach einer Methode von HIRSCHFELDER(84) Werte für D errechnen (s. Tab. 2). Jedoch muß es möglich sein, falls die Annahmen über Längsdiffusion und die Berechnung von A stimmen, durch Probieren für jede Kurve einen passenden Wert von D zu

finden. Dies gelingt tatsächlich. Die errechneten Punkte sind in den Abb.15-17 eingezeichnet. Diese D-Werte finden sich ebenfalls in Tab.2. Die Übereinstimmung mit den nach HIRSCHFELDER errechneten ist gut.

Damit darf als sicher gelten, daß die beobachteten Abweichungen von der ersten Ordnung Folge einer Längsdiffusion sind und daß die Messungen 4, 5 und 8 den wirklichen Reaktionsablauf erster Ordnung wiedergeben. Im folgenden sollen die Bedingungen diskutiert werden, unter denen dies der Fall ist:

Die Gleichung 33 weist formale Ähnlichkeit mit der exponentiellen Form der Reaktionsgleichung für die diffusionsungestörte Reaktion auf:

$$\xi = \exp(L \left(-\frac{A}{Lv_v}\right)) \quad (70)$$

Die Gleichungen 33 und 70 werden identisch, wenn 1.) die beiden Exponenten β_2 und $-A/Lv_v$ gleiche Zahlenwerte annehmen und 2.) der präexponentielle Faktor von Gleichung 33 gleich eins wird.

Zu 1.) Die beiden Exponenten werden durch einen Faktor C verknüpft:

$$\beta_2 = -C \frac{A}{Lv_v} \quad (71)$$

Für den Fall C=1 sind beide Exponenten gleich groß. β_2 wird in seiner ausführlichen Form eingesetzt (Gleichung 34). Eine Umformung ergibt:

$$\frac{A \cdot q_B \cdot D}{v_v^2 \cdot L} = \frac{1-C}{C^2} = \psi \longrightarrow 0 \quad (72)$$

Die Zahl C erhält den Wert von 1 oder annähernd von 1, wenn der Ausdruck ψ gleich, bzw. nahezu gleich null wird. Da ψ ein positiver Wert ist, muß C stets kleiner als eins sein. ψ entspricht der Damköhlerschen Kennzahl (S.82).

Zu 2.) Durch Einsetzen des Ausdrucks ψ in Gleichung 34 ergibt sich für β_2 :

$$\beta_2 = \frac{v_v}{2Dq_B} \left(1 - \sqrt{1+4\psi}\right) \quad (73)$$

Für $\psi \rightarrow 0$ nimmt auch β_2 dem Betrage nach sehr kleine Zahlenwerte an, und der präexponentielle Faktor von Gleichung 33 strebt ersichtlich dem Wert eins zu.

Somit ist gezeigt, daß die Gleichungen 33 und 70 für den Fall $\psi \rightarrow 0$ identisch werden, d.h. der Diffusionseinfluß verschwindet. Der Zahlenwert des Ausdrucks ψ ist somit ein Maß für die Diffusionswirkung. Er enthält sämtliche Parameter, die nach den experimentellen Befunden eine Bedeutung für die Reaktion besitzen. Desgleichen beeinflussen diese Parameter die Größe der Zahl ψ und das Experiment im gleichen Sinne. ψ kommt daher in vollem Maße die Bedeutung einer Kennzahl für das Ausmaß der Längsdiffusion zu, und es beschreibt anschaulich das Ineinanderwirken von Diffusion und Reaktion.

Wir wollen die Wirkung der Längsdiffusion als vernachlässigbar betrachten, wenn die durch sie erzeugte Abweichung den Wert von 1% nicht übersteigt. Dieser zulässige Fehler läßt sich jedoch auf zweierlei Größen beziehen. Zunächst direkt auf ξ , also $\Delta\xi/\xi < 0,01$, dann auch auf das logarithmische Ordinatemaß der Abb.15-17, also $\Delta \lg \xi / \lg \xi < 0,01$.

Zu 1.) Entsprechend der Forderung $\Delta\xi/\xi < 0,01$ läßt sich unter Benutzung von Gleichung 72 und der Beziehung (analog 71):

$$\frac{\Delta \lg \xi}{\lg \xi} = 1 - C \quad (74)$$

für ψ folgende Ungleichung aufstellen:

$$\psi < \frac{-0,0042 \lg \xi}{(\lg \xi + 0,0042)^2} \quad (75)$$

Dieses Kriterium für ψ ist wenig anschaulich, schwierig zu handhaben und zusätzlich eine Funktion von ξ .

Zu 2.) Hier darf analog Beziehung 74 direkt

$$\frac{\Delta \lg \xi}{\lg \xi} = 1 - C < 0,01 \quad (0,99 < C < 1) \quad (76)$$

gesetzt werden. Für ψ ergibt sich die wesentlich übersichtlichere Bedingung:

$$\psi = \frac{1-G}{G^2} < 0,01 \quad (77)$$

für den Fall, daß nach Voraussetzung der Einfluß der Längsdiffusion vernachlässigt werden darf. Der präexponentielle Faktor von 33 beträgt für diesen Fall nahezu eins.

Da die obige Kennzahl von der Strömungsgeschwindigkeit abhängt, enthält Tab.2 lediglich den zur niedrigsten gemessenen Geschwindigkeit gehörenden (maximalen) ψ -Wert einer jeden Messung.

Experiment und Theorie bestätigen, daß jede Messung innerhalb eines bestimmten Umwandlungsbereiches $1-\xi$ ohne Diffusionsstörung verläuft. Die minimal zulässige Strömungsgeschwindigkeit erhält man aus Gleichung 72 mit $\psi = 0,01$. Der störungsfreie Bereich ergibt sich dann mit Hilfe von Gleichung 52 wie folgt:

$$1 - \xi = 1 - 10^{-0,0434 \sqrt{\frac{A \cdot L}{Dq_B}}} \quad (78)$$

Die entsprechenden Werte sind in Tab.2 enthalten.

Die Bedingungen dafür, daß der Umsatz einer Reaktion innerhalb des gewünschten Bereiches $1-\xi$ störungsfrei verläuft, lautet:

$$\frac{A \cdot L}{Dq_B} > \left(\frac{\lg \xi}{0,0434} \right)^2 \quad (79)$$

Wenden wir auf unsere Zahl ψ die Umrechnungsgleichungen 30 und 31 an, so erhalten wir:

$$\psi = \frac{A \cdot q_B \cdot D}{v_v^2 \cdot L} = \frac{k \cdot D}{v^2} \quad (80)$$

In dieser Form begegnen wir der Zahl ψ bereits bei FÖRSTER und GEIB(70). Sie diente jedoch bei diesen Autoren nur als Rechenparameter. DANKÖHLER(71) übernahm diese Zahl in der gleichen Form und erkannte als erster ihre Bedeutung für den Einfluß der Längsdiffusion.

Es ist zu erwarten, daß die Zahl ψ für Ordnungen kleiner oder größer als eins (isobar) keine Aussagen mehr machen kann da zur Ableitung dieser Zahl die erste Ordnung als Grundlage diente. Nach HOFMANN und ASTHEIMER(72) sind für Ordnungen kleiner als eins zwei Kenngrößen zur Beschreibung der Längsdiffusion notwendig, und zwar die erste Damköhlersche Zahl $DaI = A/v_v = kI/v$ und die Bodensteinzahl $Bo = Lv_v/qD = Lv/D$. Über die Bodensteinzahl siehe Näheres bei VAN KREVELEN(85), sowie BODENSTEIN und WOLGAST(86).

Unser ψ ergibt sich als Quotient beider Zahlen ($\psi = DaI/Bo$), d.h. bei erster Ordnung wird das Verhalten der Reaktion in Bezug auf die Längsdiffusion bereits durch das Verhältnis beider Zahlen eindeutig bestimmt.

Aus der Diskussion dieses Abschnitts geht hervor, daß die Messungen 4, 5 und 8 (Abb.16 und 17) die isobare Kinetik erster Ordnung getreu darstellen. Alle weiteren Experimente wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Wir können daher annehmen, zuverlässige Ergebnisse erhalten zu haben. Aus diesem Grunde sind Abweichungen von der ersten Ordnung bezüglich der nichtisobaren Kinetik nicht Folge der Längsdiffusion, sondern durch den Mechanismus der Reaktion bedingt.

6. DISKUSSION DES MECHANISMUS

6.1. Überprüfung der Resultate nach dem Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus

Durch einen Vergleich der Resultate mit den eingangs beschriebenen Mechanismen soll ein Weg für den katalytischen Elementarprozess gefunden werden, der Experiment und Theorie in Einklang bringt. Dazu wird als erster der Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus geprüft, wie weit er in Einklang mit den erhaltenen Ergebnissen steht. Zu einer solchen Prüfung sind Kenntnisse über Einzelheiten des Chemisorptionsgesetzes erforderlich. Es lassen sich drei Modelle aufstellen, die in vereinfachender Weise das wirkliche Verhalten beschreiben können. Dies sind im einzelnen die Annahme der exakten Gültigkeit des Langmuirschen Adsorptionsgesetzes, der sogenannten Theorie der aktiven Zentren und der Gültigkeit des Temkinschen Adsorptionsgesetzes.

6.1.1. Gültigkeit des Langmuirschen Adsorptionsgesetzes

Dieser Fall ist mathematisch am einfachsten zu behandeln. Es gilt lediglich die eine Voraussetzung, daß Chemisorptionswärme ΔH (ein stets negativer Zahlenwert), sowie Aktivierungsenergie der Adsorption E an allen Stellen der Oberfläche und bei allen Bedeckungsgraden konstant und von der Temperatur unabhängig sind. Als Adsorptions-, bzw. Desorptionsgeschwindigkeit (v_a , v_d in $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$) ergeben sich demnach für den dissoziativen Vorgang:

$$v_a = Z' \cdot \frac{P}{\sqrt{T}} \cdot \sigma \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot (1-\theta)^2 \quad (81)$$

$$v_d = k \cdot n_s^2 \cdot \exp\left(\frac{-E+\Delta H}{RT}\right) \cdot \theta^2 \quad (82)$$

Z' = Stoßzahlkonstante = $31,4 \text{ mol s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{atm}^{-1} (\text{Grad K})^{1/2}$
Stoßzahl = $P/(2 \cdot m k_B T)^{1/2}$ (Symbole s.Tab.am Schluß)

σ = sterischer Faktor

k = Desorptionskonstante ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

n_s = Oberflächenatome pro Flächeneinheit ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Der sterische Faktor σ gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Teilchen ein freies Ni-Atom-Paar genügend zentral trifft, um chemisorbiert zu werden. Dieser Faktor liegt laut Literatur(87,106) zwischen 0,3 und 1, wird jedoch meistens als gleich 1 betrachtet. Im stationären Zustand ($v_a = v_d$) errechnet sich die Langmuirsche Adsorptionsisotherme als:

$$\theta = \frac{1}{1 + n_s \sqrt{\frac{k \sqrt{T}}{Z' P \sigma}} \exp\left(\frac{\Delta H}{2RT}\right)} \quad (83)$$

Durch Einsetzen dieses Ausdrucks in Gleichung 82 erhalten wir:

$$v_d = \frac{k \cdot n_s^2 \cdot \exp\left(\frac{-E + \Delta H}{RT}\right)}{\left(1 + n_s \sqrt{\frac{k \sqrt{T}}{Z' P \sigma}} \exp\left(\frac{\Delta H}{2RT}\right)\right)^2} \quad (84)$$

Diese Gleichung gibt in recht komplexer Form die Beziehung zwischen v_d , T und P wieder, während alle weiteren Größen Konstanten sind. Wir finden die direkte Verbindung zu den Abb.18-28, die v_d als Funktion von P und T darstellen. Hierin liegt der Grund, weshalb jeweils als Ordinatenmaß v_d , bzw. $\lg v_d$ statt der sonst üblichen Größen $\lg \xi$, bzw. $\lg k$ gewählt wurde. Um Gleichung 84 anwenden zu können, sollen wie üblich die zwei Grenzfälle einer sehr geringen und einer sehr hohen Bedeckung betrachtet werden. Für sehr kleine P , bzw. θ wird die Zahl 1 im Nenner des quadratischen Klammerausdrucks vernachlässigbar. Wir erhalten:

$$v_d = Z' \cdot \frac{P}{\sqrt{T}} \cdot \sigma \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (85)$$

Setzen wir $\theta = 1$ (hoher Druck):

$$v_d = k \cdot n_s^2 \cdot \exp\left(\frac{-E + \Delta H}{RT}\right) \quad (86)$$

Durch eine Diskussion anhand dieser zwei Grenzfälle soll in vier Punkten gezeigt werden, daß die Reaktion nicht nach dieser

Annahme verlaufen kann. Nach 85 und 86 soll für niedrige Bedeckungen (wenige Prozente) die nichtisobare Ordnung eins, für hohe Bedeckungen null betragen. Wir finden im Experiment bei hohen Temperaturen und niedrigen Drucken erste Ordnung, für tiefere Temperaturen und höhere Drucke Ordnungen kleiner als eins. Dies stimmt zunächst noch qualitativ mit den Forderungen überein.

Für die erste Ordnung erwarten wir eine Aktivierungsenergie von E , für die nullte eine solche von $E - \Delta H$, also einen wesentlich höheren Wert (88). Für Übergänge zwischen diesen Grenzen errechnen sich nach Gleichung 84 stetige Zwischenwerte. Mit abnehmender Temperatur ($P = \text{const}$, θ wächst) mußte die Steigung der Arrheniuskurve zunehmen. Das Gegenteil ist der Fall (Kurve I, Abb. 21). Dies ist ein erster Widerspruch.

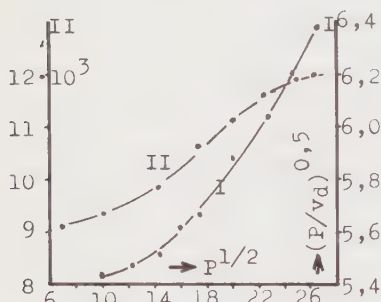


Abb. 29 Prüfung auf Gültigkeit der Langmuir-Isotherme

Des weiteren müßte die graphische Auftragung von $(P/v_d)^{1/2}$ gegen $P^{1/2}$ nach Gleichung 84 ein lineares Bild ergeben. In Abb. 29 ist dies an zwei Beispielen (nach Abb. 18(I) und 20(II)) geprüft. Die auftretenden Krümmungen sind ein zweiter Erweis gegen die Richtigkeit der hier zugrundegelegten Annahmen.

Als dritter Einwand sei folgender erwähnt: In allen Fällen, wo wir erste Ordnung gefunden

haben, darf die Bedeckung nur wenige Prozente der Oberfläche betragen. Dies steht im Widerspruch zur gesamten Literatur, die die Chemisorption von Wasserstoff an Nickel oder allgemein an Metallen beschreibt (31, 89-96). Bereits bei geringsten Drucken (ab 10^{-3} Torr) ist die Oberfläche selbst bei höheren Temperaturen voll besetzt.

Ein viertes wäre zum Abschluß folgendes: Betrüge die Bedeckung in all den Fällen, wo wir erste Ordnung finden, dennoch nur wenige Prozent, dann wäre die gemessene Aktivierungsenergie demnach gleich E (Gleichung 85), also lediglich gleich der Aktivierungsenergie der Adsorption. Die gefundenen Werte liegen

in der Größenordnung von 10 kcal/mol. Selbst dies ist mit der genannten Literatur unvereinbar. In der Regel ist die Adsorption zumindest bei geringen Bedeckungen nicht aktiviert. Als maximalen Wert an Nickeldraht hat MATSUDA(97) 0,4 kcal gefunden.

Die erwähnten Argumente machen das beschriebene Modell äußerst unwahrscheinlich.

6.1.2. Die Theorie der aktiven Zentren

Aktive Zentren liegen vor, wenn die Oberfläche energetisch inhomogen ist, d.h. wenn verschiedene Stellen die Wasserstoffatome mit ungleicher Stärke binden. ΔH wird eine variable Größe. Die Stellen mit großem ΔH werden zuerst besetzt, für die Katalyse dagegen besitzen bevorzugt Atome mit schwächerer Bindung zum Metall Bedeutung. Eine solche Theorie wird hauptsächlich in der älteren Literatur, siehe zusammenfassende Darstellung von TAYLOR(93), und in der neueren seltener, z.B. KAVTARADZE(94), TAKEUCHI und ASANO(98) und THOMSON und WISHLADE(118), vertreten.

Für die Durchrechnung eines solchen Modells soll die lineare Verteilung des ΔH über die Oberfläche angenommen werden:

$$\Delta H_0 + \alpha y = \Delta H \quad \text{für } 0 \leq y \leq 1 \quad (87)$$

α ist hier eine stets positive Zahl, y der Oberflächenbruchteil. Für ein beliebiges kleines Oberflächenelement $y_{i+1}-y_i$ gelten die Langmuirschen Gesetze mit der jeweiligen Bedeckung θ_j . Wir müssen mit einer praktisch voll besetzten Oberfläche rechnen und aus diesem Grunde der Größe E einen -wie später gedeutet wird- bereits meßbaren Wert zuschreiben. Dieser Wert von E soll jedoch bei Änderung von y_i ein stets konstanter Betrag sein. Für das Oberflächenelement $y_{i+1}-y_i$ gilt analog Gleichung 84 folgende Beziehung:

$$v_{d(i+1)} - v_{di} = k \cdot n_s^2 \cdot e^{\frac{-E + \Delta H_0 + \alpha y_i}{RT}} \left(\frac{1}{1 + n_s \sqrt{\frac{k_1 T}{2 P_d}} e^{\frac{\Delta H_0 + \alpha y_i}{2 RT}}} \right)^2 (y_{i+1} - y_i) \quad (88)$$

$$v_{d(i+1)} - v_{di} = Z' \frac{P_0}{\sqrt{T}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \left(\frac{1}{1 + \sqrt{\frac{Z' P_0}{k T n_s}} e^{-\frac{\Delta H_0 - \alpha y_i}{RT}}} \right)^2 (y_{i+1} - y_i) \quad (89)$$

Der Charakter dieses Modells wird sehr von den Größen ΔH_0 und α bestimmt. Ein Blick auf die Energieverteilungskurve nach KAVTARADZE(94) (Abb.30) zeigt, daß gerade für die letzten Pro-

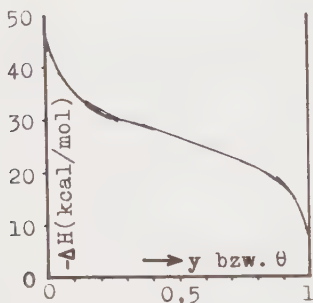


Abb.30 Energieverteilungskurve der atomaren Chemisorption

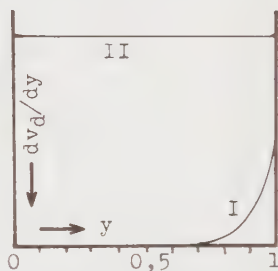


Abb.31 Schema der differentiellen Desorptionsgeschwdk.

zente der Oberflächenbedeckung eine sehr steile lineare Annäherung erforderlich ist (großes α).

Übergang zum Differentialquotienten dv_d/dy ergibt:

$$\frac{dv_d}{dy} = \frac{Z' \cdot \sigma \cdot \frac{P}{\sqrt{T}} \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)}{\left(1 + \underbrace{\sqrt{\frac{Z' P \sigma}{k T n_s^2}} \exp\left(\frac{-\Delta H_0 - \alpha y}{2RT}\right)}_A \right)^2} \quad (90)$$

In einem schematischen Diagramm (Abb.31) wird dv_d/dy gegen y aufgetragen. Die Fläche unter den sich ergebenden Kurven ist ein Maß für das summarische v_d . Entscheidend für den Verlauf der Kurven ist die Größe des rechten Gliedes A im Nenner der Gleichung 90. Mit wachsendem y wird dieses Glied stets kleiner. Ist der Wert dieses Ausdrucks bei $y = 1$ noch groß gegen 1, so daß folgende Näherung resultiert:

$$\frac{dv_d}{dy} = k \cdot n_s^2 \cdot \exp\left(\frac{-E + \Delta H_o + \alpha y}{RT}\right) \quad (91)$$

ergibt sich in Abb.31 Kurve I. Der Flächeninhalt unter der Kurve ist vom Druck unabhängig (laut Gleichung 91), wir haben nullte Ordnung. Die Aktivierungsenergie dürfte etwa $E - \Delta H_o - \alpha$ betragen. Durch Temperatursteigerung sinkt der Wert des Gliedes A. Im Grenzfall ist er gegenüber 1 zu vernachlässigen. Wir erhalten die Näherung:

$$\frac{dv_d}{dy} = Z' \cdot \sigma \cdot \sqrt{\frac{P}{T}} \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (92)$$

in Abb. 31 dargestellt durch **Linie II**. Der Flächeninhalt ist hier dem Druck P proportional. Wir haben den Übergang zur ersten Ordnung erhalten. Die Aktivierungsenergie ist auf den Wert E gesunken. Das Glied $T^{(-1/2)}$ im präexponentiellen Faktor tritt gegenüber dem exponentiellen Ausdruck zurück. Entscheidendes Ergebnis ist es also, daß wir in dem Sinne, in dem wir den Übergang von der nullten zur ersten Ordnung erhalten, eine Abnahme der Aktivierungsenergie berechnen, wie es dem Experiment eindeutig widerspricht. Dieses natürlich nur qualitativ gültige Ergebnis der Rechnung ist unabhängig von der Energieverteilung, die willkürlich als linear angenommen wurde. Die Funktion 87 darf jede Form besitzen. Eine ähnliche Durchrechnung wurde bereits von LAIDLER(99) vorgenommen, der die Funktion 87 als exponentiell ansetzte.

Dieses Modell ist demnach ebenfalls zur Beschreibung der gefundenen Resultate nicht befähigt. Eine energetische Inhomogenität, wie sie vorausgesetzt ist, wurde von SUHRMANN und WEDLER(100) an bei tiefen Temperaturen aufgedampften Nickelfilmen beobachtet, und zwar in Abhängigkeit davon, wie die energetisch verschiedenen Kristallflächen des Nickels sich auf der Oberfläche verteilen. Jedoch verliert sich diese Differenzierung bei zunehmender Temperatur des Filmes(101), es tritt weitgehende Ordnung der Oberfläche ein. Aus diesen Befunden läßt sich schließen, daß die Oberfläche unseres Nickeldrahtes weitgehend energetisch homogen ist. Gemäß diesen Überlegungen

ist es zu erwarten, daß das beschriebene Modell unsere Experimente nicht darstellen kann.

6.1.3. Gültigkeit des Temkinschen Adsorptionsgesetzes

In Übereinstimmung mit dem größeren Teil der modernen Literatur(96,101-105) ist die von Kavtaradze gefundene Energieverteilung (Abb.50) so zu deuten, daß alle adsorbierten Atome gleichzeitig mit zunehmender Bedeckung eine Abnahme der Adsorptionsenergie erfahren. Im stationären Zustand sind somit sämtliche adsorbierten Atome energetisch gleichberechtigt. Diese Abnahme ist im wesentlichen durch zwei Gründe bedingt: Durch eine kontinuierliche Änderung des Austrittspotentials der Oberfläche und eine Zunahme der Abstoßungskräfte der adsorbierten H-Atome mit zunehmender Bedeckung. Diese Voraussetzungen sind in der bekannten "Temkinisotherme" enthalten. Jedoch gilt die übliche Form dieser Isothermen wegen einiger in ihr vorhandenen Vereinfachungen nur für Bedeckungen zwischen 0,2 und 0,8 und ist somit in dieser Form für unsere Zwecke nicht zu verwenden. Es bedarf einer Korrektur, die mathematisch folgendermaßen durchgeführt wird: Es gilt ebenfalls hier die entsprechend Gleichung 87 willkürlich gewählte lineare Beziehung:

$$\Delta H_0 + \alpha \theta = \Delta H \quad (93)$$

Analog 83 erhalten wir die Isotherme:

$$\theta = \frac{1}{1 + n_s \sqrt{\frac{kT}{Z'P\sigma}} \exp\left(\frac{\Delta H_0 + \alpha \theta}{2 RT}\right)} \quad (94)$$

oder

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\alpha \cdot \theta}{2 RT}\right) = \sqrt{\frac{Z' \cdot P \cdot \sigma}{kT n_s}} \exp\left(\frac{-\Delta H_0}{2 RT}\right) \quad (95)$$

Diese Gleichung läßt sich für α nur graphisch lösen. Setzen wir das Glied $\theta/(1-\theta)$ gleich eins, was innerhalb der Grenzen $0,2 < \theta < 0,8$ erlaubt ist, erhalten wir die übliche Form der Temkinisotherme. Wir müssen mit Bedeckungen über 0,9 rechnen und sind somit auf graphische Lösungen angewiesen. Die Reaktion selbst wird analog 85 durch folgende Gleichung bestimmt:

$$v_d = k \cdot n_s^2 \cdot \exp\left(\frac{-E + \Delta H_o + \alpha \theta}{RT}\right) \quad (96)$$

Durch Temperatursteigerung nimmt die Größe von θ - wenn auch sehr gering - ab. Der Betrag des Ausdrucks $-(E - \Delta H_o - \alpha \theta)$ steigt wegen des beträchtlichen Wertes von α an. Somit wächst zwar die Aktivierungsenergie. Im Gegensatz zu den beiden letzten Modellen bleibt der präexponentielle Faktor während dieses Anstieges gleich. Man denke sich jeden Einzelmeßpunkt mit stets demselben Ordinatenpunkt verbunden. Anwachsen der Aktivierungsenergie - gleichbedeutend mit Abnahme der Aktivität - führt dazu, daß die Steigung dieser Verbindungslinien mit zunehmender Temperatur ständig größer wird. Der gemessene Temperaturkoeffizient ist stets kleiner als die Aktivierungsenergie. Des weiteren hängt es von den Werten ΔH_o und α , sowie der Funktion 93 ab, ob und in welcher Richtung sich eine Krümmung der Arrheniuskurve erwarten läßt. Jedenfalls ist es zumindest möglich, daß Kurve I in Abb.21 auf diese Weise beschrieben werden könnte.

Etwas allgemeinere Aussagen lassen sich über die Druckabhängigkeit machen. Gleichung 96 enthält den Druck nicht, wohl aber Gleichung 95. Es ist zu prüfen, welchen Einfluß der Druck bei konstanter Temperatur auf θ ausübt und wie sich diese Änderung von θ dann auf v_d in 96 auswirkt. Zur Durchrechnung eines Beispiels soll die graphische Lösung von Gleichung 95 herangezogen werden. Es empfiehlt sich, diese Gleichung hierzu in logarithmischer Form zu benutzen:

$$\lg \frac{\theta}{1-\theta} + 0,434 \frac{\alpha}{2RT} \theta = \frac{1}{2} \lg P + \frac{1}{2} \lg \frac{Z' \cdot \sigma}{k T n_s} - 0,434 \frac{\Delta H_o}{2RT} \quad (97)$$

Der Ausdruck $0,434\alpha/2RT$ wird willkürlich gleich eins gesetzt. Da T als Konstante anzusehen ist, ergibt sich:

$$\lg \frac{\theta}{1-\theta} + \theta = \frac{1}{2} \lg P + C = C' \quad (98)$$

In Abb.32 wird obige Funktion von θ aufgetragen (Kurve I). Für eine Bedeckung von $\theta = 0,99$ bei einem Druck von 1 atm erhält C

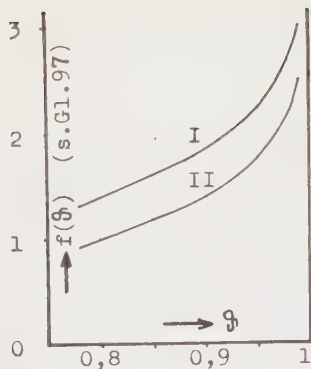


Abb.32 Diagramm zur graphischen Lösung der Gleichung 97

den Zahlenwert 2,988. Für $P = 0,1$ atm ergibt sich:

$$\lg \frac{\theta}{1-\theta} + \theta = -0,5 + 2,988 = 2,488 \quad (99)$$

Nach Abb.32, Kurve I entspricht dies einem θ von 0,97.

Gleichung 96 läßt sich folgendermaßen umformen:

$$v_d = k \cdot n_s^2 \cdot e^{\frac{-E + \Delta H_0}{RT}} \cdot 10^{0,434 \frac{\alpha}{RT} \theta} \quad (100)$$

Unter der bereits willkürlich angenommenen Bedingung beträgt $0,434\alpha/RT = 2$. Das Verhältnis der Desorptionsgeschwindigkeiten bei $P = 1$ und $P = 0,1$ atm be-

trägt demnach:

$$\frac{v_d 0,1}{v_d 1} = \frac{10^{1,94}}{10^{1,98}} = 0,915 \quad (101)$$

Während der Druck um 90% gesunken ist, ist es v_d nur um 8,5%. Wir befinden uns nahe der nullten Ordnung.

Führen wir die gleiche Rechnung für $\theta = 0,90$ bei 1 atm aus, so ist $C = 1,854$. Für 0,1 atm beträgt C' analog Gleichung 99 dann 1,354 und θ nach Abb.32 0,785. Das Verhältnis der v_d -Werte ist:

$$\frac{v_d 0,1}{v_d 1} = \frac{10^{1,57}}{10^{1,80}} = 0,59 \quad (102)$$

Hier haben wir uns der ersten Ordnung wesentlich genähert, v_d ist bereits um 41% gefallen.

Beide Rechnungen sollen bei einer Temperatur wiederholt werden, die doppelt so hoch ist wie die letztere. Der Ausdruck $0,434\alpha/2RT$ beträgt somit nur noch 0,5. In Abb.32 ergibt dies Kurve II. Wir wollen auch hier zunächst an der Bedeckung von $\theta = 0,99$ festhalten. C beträgt für diesen Fall 1,494. Für $P = 0,1$ atm ($C' = 0,994$) ergibt sich $\theta = 0,97$. Das Verhältnis der v_d -Werte beträgt nun:

$$\frac{v_{d\ 0,1}}{v_{d\ 1}} = \frac{10^{0,97}}{10^{0,99}} = 0,955 \quad (103)$$

Die Reaktion hat sich der nullten Ordnung genähert. Für den zweiten Fall: $\theta = 0,90$ ($C = 1,40$) ergibt sich für $P = 0,1$ atm $\theta = 0,77$ ($C' = 0,90$). Wir erhalten:

$$\frac{v_{d\ 0,1}}{v_{d\ 1}} = \frac{10^{0,77}}{10^{0,90}} = 0,74 \quad (104)$$

Auch hier ist der Ordnungswert gesunken. Demnach scheint die Abweichung von der ersten Ordnung mit steigender Temperatur zuzunehmen. Nun müssen wir jedoch berücksichtigen, daß mit zunehmender Temperatur der Wert von θ nicht bei 0,99, bzw. 0,90 bleibt, sondern **etwas** absinken wird. Dies hat - wie bereits festgestellt - eine Annäherung an die erste Ordnung zur Folge. Welcher der beiden sich kompensierenden Effekte überwiegt, hängt wiederum von den Werten ΔH_0 und α , sowie der Funktion 93 ab und kann daher allgemein nicht entschieden werden. Nur eins können wir festhalten: Mit abnehmender Bedeckung, bzw. Druck nähert sich die Ordnung dem Wert eins.

Es soll als letztes gezeigt werden, daß die Ordnung den Wert von eins nicht überschreiten kann, d.h. daß stets folgende Ungleichung erfüllt sein muß:

$$\frac{P_1}{P_2} > \frac{v_{d1}}{v_{d2}} = \frac{10^{\frac{0,434 \alpha \cdot \theta_1}{RT}}}{10^{\frac{0,434 \alpha \cdot \theta_2}{RT}}} = 10^{\frac{0,434\alpha}{RT}(\theta_1 - \theta_2)} \quad \text{für } P_1 > P_2 \quad (105)$$

$\theta_1 > \theta_2$

$$\text{oder} \quad \frac{1}{2} \Delta \lg P > 0,434 \frac{\alpha}{2RT} (\theta_1 - \theta_2) \quad (106)$$

Stellt man die Gleichung 97 für die Paare P_1, θ_1 und P_2, θ_2 auf und subtrahiert, so erhält man als Ergebnis:

$$\frac{1}{2} \Delta \lg P = 0,434 \frac{\alpha}{2RT} (\theta_1 - \theta_2) + \lg \frac{\theta_1 - \theta_1 \theta_2}{\theta_2 - \theta_1 \theta_2} \quad (107)$$

Da θ_1 nach Voraussetzung größer als θ_2 ist, besitzt das logarithmische Glied auf der rechten Seite stets einen positiven Zahlenwert. Ein Vergleich von 106 und 107 zeigt, daß die obige

Ungleichung erfüllt ist.

Dieses Modell läßt viele Entscheidungen offen, so daß die - wenn auch sehr unsichere - Möglichkeit besteht, daß diese Entscheidungen zugunsten der experimentellen Resultate ausfallen. Jedoch ein weiteres: Die errechnete Reaktionsordnung liegt zwischen null und eins. Die erste Ordnung selbst wird aber erst bei relativ niedrigen Bedeckungen erreicht. Da wir bei unseren Messungen in den meisten Fällen bereits ab etwa 100 Torr eine Ordnung von eins verwirklicht fanden, müßten wir bei Gültigkeit dieses Modells bereits bei diesen Drucken eine recht niedrige Bedeckung annehmen. Dies widerspricht jedoch dem Literaturbefund, daß bereits ab niedrigsten Drucken eine praktisch voll besetzte Oberfläche existiert.

Dieser Widerspruch und die oben beschriebene Unsicherheit in der Temperaturabhängigkeit lassen auch dieses Modell für die Beschreibung unserer Experimente als unwahrscheinlich erscheinen.

6.2. Überprüfung der Resultate nach dem Eley-Rideal-Mechanismus

Bei voll besetzter atomarer Chemisorptionsschicht fordert der Eley-Rideal-Mechanismus im gesamten Druck- und Temperaturbereich die erste Ordnung. Für hohe Temperaturen und niedrige Drucke ist dies der Fall, jedoch sprechen die Abweichungen unter anderen Bedingungen gegen diesen Mechanismus. Daß diese Abweichungen nach der Meinung einiger Autoren(42,60) durch die Mitbeteiligung einer zweiten Adsorptionsschicht bedingt sein könnten, sei durch zwei Argumente widerlegt:

- 1.) Bei einer solchen Schicht kann es sich nur um durch van der Waalssche Kräfte adsorbierte Moleküle handeln. Hier ist eine Absolutberechnung möglich. Die Langmuirsche Isotherme lautet für diesen Fall:

$$\theta = \frac{1}{1 + \frac{n_s k T}{Z \cdot P \cdot \sigma} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)} \quad (108)$$

Die Bedeckung soll für den ungünstigsten Fall berechnet werden mit folgenden Werten für die einzelnen Parameter:

$T = 300^{\circ}\text{K}$ (möglichst niedrig, deshalb Zimmertemperatur)
 $\Delta H = -1000 \text{ cal}$ (obwohl größenordnungsmäßig nur -100 cal)
 $n_s = 2,66 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ (bei mittlerem Abstand der Ni-
Atome von $2,5 \text{ \AA}$)
 $P = 1 \text{ atm}$ $\sigma = \text{ca. } 1$
 $k = 6 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (nach der Theorie der Absoluten Geschwin-
digkeit(99))

Nach diesen Angaben besitzt θ die Größe von $1,6 \cdot 10^{-3}$, ist also dem Gasdruck proportional, d.h. von einer Abweichung von der ersten Ordnung durch Mitbeteiligung dieser Schicht im untersuchten Temperaturbereich kann keine Rede sein.

- 2.) Selbst wenn dieses θ eine beträchtliche Größe hätte, müßten wir eine Krümmung der Arrhenius-Kurve erwarten, die der beobachteten entgegengesetzt ist.

6.3. Überprüfung der Resultate nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

Dieser Mechanismus fordert einen molekularen Aufbau der Schicht. Ist die Schicht voll besetzt, resultiert nullte Ordnung. Bei Abnahme der Besetzung steigt der Ordnungswert an, und zwar charakteristischerweise über eins hinaus. Entsprechend den experimentellen Resultaten tendiert die Ordnung jedoch stets gegen den Wert von eins, was mit der Theorie dieses Mechanismus unvereinbar ist.

6.4. Versuch einer Lösung durch Kombination zweier Mechanismen

Die bisherige Diskussion hat ergeben, daß keiner der bekannten Mechanismen für sich allein in der Lage ist, das Experiment zu deuten. Im folgenden soll der Versuch unternommen werden, durch Kombination zweier Mechanismen eine Lösung zu finden.

Ein schematisches Arrhenius-Diagramm (Abb.33) enthält die Kurve I aus Abb.21. Als Ordinatenmaß dient hier $\lg(v_d/P)$, damit an den Stellen, wo erste Ordnung herrscht, durch Druckerniedrigung keine Verschiebung der Kurve auftritt. Erniedrigen wir nun

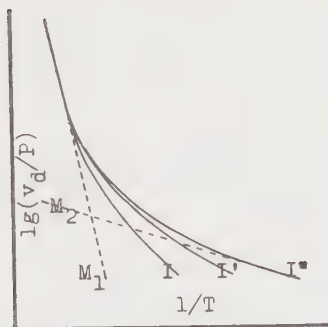


Abb. 33 Schematisches Arrhenius-Diagramm zur Darstellung der Kurve I bei verschiedenen Drucken

den Druck um einen beliebigen Wert, so bleibt der obere Ast der Kurve I unverändert, weil dort annähernd erste Ordnung herrscht. Bei tieferen Temperaturen dagegen steigt der Wert $\lg(v_d/P)$ zunehmend an, weil die Abweichungen von der ersten Ordnung kontinuierlich wachsen. Daß der Wert $\lg(v_d/P)$ für diesen Fall wirklich zunimmt, läßt sich aus den Diagrammen der Abb. 18-20 ansehen. Bei Druckerniedrigungen gilt die Ungleichung:

$$\frac{v_{d1}}{P_1} < \frac{v_{d2}}{P_2} \quad \text{für } P_1 > P_2 \quad (109)$$

oder

$$\lg(v_{d1}/P_1) < \lg(v_{d2}/P_2) \quad (110)$$

Wir erhalten auf diese Weise in Abb. 33 die Kurve I', für eine nochmalige Druckerniedrigung die Kurve I''. Durch ein solches Vorgehen wird die Krümmung der Arrhenius-Kurve stärker und die Neigung des unteren Astes geringer, während der obere Ast unverändert bleibt. Dieser lineare Ast wird nun über die gesamte Fläche des Diagramms verlängert (M_1), desgleichen wird eine Tangente (M_2) an den Kurvenast I'' gelegt. Von diesem Aspekt aus läßt sich die Hypothese aufstellen, daß die Gesamtreaktion als eine Überlagerung von zwei Einzelreaktionen anzusehen ist, die jeweils für sich durch die Tangenten M_1 und M_2 dargestellt werden und nach noch zu bestimmenden Mechanismen 1 und 2 verlaufen.

Das Bild der Reaktion 1 in Abb. 33 ist völlig druckunabhängig und besitzt eine lineare Arrhenius-Funktion. Demnach kann sie kinetisch dem **Eley-Rideal-Mechanismus** zugeordnet werden. Weitere Belege hierfür im Rahmen einer Absolutberechnung folgen später. In Abb. 21 zeigt die Tangente M_1 an, welchen Anteil dieser Mechanismus bei jeder Temperatur am Gesamtumsatz besitzt. Er läßt sich in Prozentzahlen ausdrücken. Bei 35°C z.B. trägt Me-

chanismus 1 nur noch etwa 25% zur Gesamtreaktion bei, bei 103°C dagegen bereits 73%.

Das Bild der Reaktion 2 in Abb.33 ist stark druckabhängig. Ihre Temperaturabhängigkeit läßt sich ermitteln, indem man in Abb.21 den jeweiligen Anteil des Mechanismus 1 vom Gesamtreaktionsverlauf subtrahiert. Die verbleibenden Werte liefern von 35 bis 110°C als Ergebnis die Kurve M_2 mit einer Krümmung, die der ursprünglichen entgegengesetzt ist. Im Anfangsteil bei 35°C entspricht sie einer Aktivierungsenergie von etwa $E_2 = 4,0$ kcal/mol. Es ist somit anzunehmen, daß die Kurve I bei weiterer Temperaturerniedrigung diesen Wert von 4,0 kcal erreichen würde. Es sei erwähnt, daß das kontinuierliche Abnehmen der Aktivierungsenergie mit sinkender Temperatur in bester Übereinstimmung mit der Literatur steht. Wie bereits berichtet, beträgt der maximal beobachtete Wert an Nickel 10,6 kcal, was unser Ergebnis von Mechanismus 1 (10,0 kcal/mol) ausgezeichnet bestätigt. Die experimentell beobachtete Krümmung der Arrheniuskurve I hat demnach ihre Ursache ausschließlich in der Überlagerung beider Reaktionen. Zur Deutung dieser Reaktion 2 bietet sich ein modifizierter Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus an, der später noch ausführlich behandelt wird.

Eine weitere Differenzierungsmöglichkeit zwischen beiden Mechanismen sei diskutiert. In Abb.19 und 20 ist der bei etwa

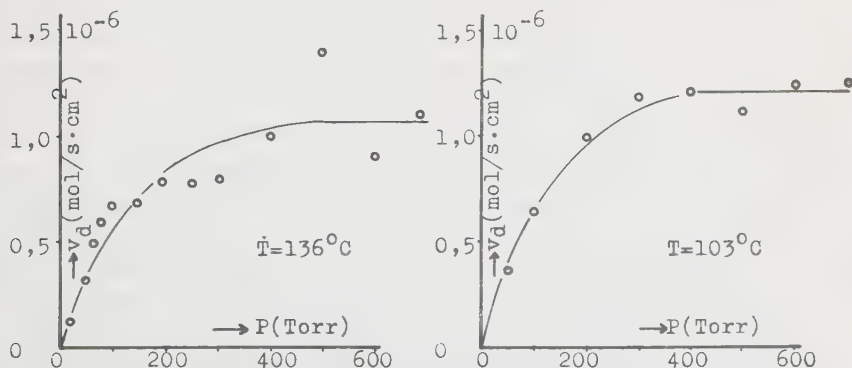


Abb. 34 und 35 Druckabhängigkeit der Reaktion nach Mechanismus 2

1 atm gemessene Wert von v_d in die zu den Mechanismen 1 und 2 gehörenden Anteile aufgespalten (Abb.19: $K_1=87\%$, Abb.20: $K_1=73\%$). Für Mechanismus 1 ist die lineare Druckabhängigkeit von v_d eingezeichnet. In zwei neuen Diagrammen (Abb.34 und 35) sind die Differenzwerte zwischen summarischer Kurve und gestrichelter Linie aufgetragen. Wir erhalten daraus die getreue Wiedergabe der Druckabhängigkeit der Reaktion nach Mechanismus 2. Als überraschendes Ergebnis stellen wir fest, 1.) daß von etwa 400 Torr aufwärts nullte Ordnung herrscht und 2.) daß bei der höheren Temperatur die Reaktion mit geringerer Geschwindigkeit abläuft.

Zum Abschluß sei kurz auf zwei bereits erwähnte Literaturangaben(69,73) verwiesen, wo eine isobare Reaktionsordnung von kleiner als eins angegeben wird. Diese Ergebnisse sind in der Hauptsache aus der Krümmung der Arrheniuskurve abgeleitet worden. Dies ist für homogene Reaktionen in der Regel möglich. Aus der bisherigen Diskussion hat sich jedoch deutlich ergeben, daß bei heterogenen Reaktionen solche Krümmungen anderen Ursachen zuzuschreiben sind.

7. DISKUSSION DER CHEMISORPTIONSTYPEN

Wiederholt ist in dieser Arbeit die Frage nach Ausmaß der Oberflächenbedeckung, nach Größe der Adsorptionswärme und nach atomarem oder molekularem Aufbau der Schicht gestellt worden. Wir müssen die Frage nach einer Absorption, d.h. einer Lösung des Wasserstoffs im Nickelmetall hinzufügen, wovon ein eigener Abschnitt handeln soll. Über ersteres ist man sich einig: Bereits ab niedrigsten Drucken ist bis zu hohen Temperaturen hin die Oberfläche praktisch voll besetzt. Ebenfalls besteht grundsätzliche Übereinstimmung über die atomare Adsorptionswärme (stets bezogen auf ein Mol) in Abhängigkeit von θ , wie sie in Abb.30 nach KAVTARADZE dargestellt ist. Die molekulare Adsorptionswärme ist etwa halb so groß, so daß beide Chemisorptionsarten um die begrenzte Zahl der Plätze konkurrieren können. Verschieden sind jedoch die Ansichten über atomaren oder molekularen Aufbau der Schicht. Während man früher(92,93) annahm, daß Wasserstoff bei tieferen Temperaturen wegen der geringeren Aktivierungswärme zunächst nur molekular chemisorbiert wird und bei steigender Temperatur zu Atomen dissoziiert, gilt heute die Auffassung(94), daß aufgrund einer nicht-aktivierten Chemisorption als erstes Wasserstoffatome adsorbiert werden, die bei höherer Temperatur zu Molekülen rekombinieren. Jedoch gelten diese letzten Beobachtungen nur für extrem reine Nickelfilme. Sind dagegen geringste Spuren von Verunreinigungen auf der Oberfläche vorhanden, werden von vorneherein hauptsächlich Moleküle adsorbiert(103). Dieser Fall dürfte für uns zutreffen, da die benutzten Nickeldrähte selbst nach Reduktion keinesfalls als extrem rein gelten können. Nun haben GAUGER und TAYLOR(89) an ebenfalls nicht extrem reinem Nickel die Beobachtung gemacht, daß die Sättigungsbedeckung mit steigender Temperatur absinkt. Die Autoren deuteten dies mit der Annahme, daß die Aufnahmebereitschaft der Metallatome für Wasserstoff aufgrund der mit der Temperatur wachsenden kinetischen Energie abnehme. TERWEN(107) erklärte diesen Effekt anders, indem er eine kontinuierliche Dissoziation des anfangs als Moleküle adsorbierten Wasserstoffs an-

nahm. Somit muß zwangsläufig die Sättigungsmenge an Wasserstoff abnehmen. Eine solche zumindest teilweise von Atomen besetzte Schicht ist die Voraussetzung für die Richtigkeit der von uns vorgeschlagenen Kombination der Mechanismen 1 und 2. Jedoch soll an anderer Stelle dieser Punkt erneut behandelt werden. Unter Annahme ihrer Richtigkeit sollen beide Mechanismen im Rahmen einer Absolutberechnung diskutiert werden.

7.1. Zu Mechanismus 1

Die Bildungs-, bzw. Zerfallsgeschwindigkeit der den Eley-Rideal-Mechanismus bestimmenden Vierzentrenkomplexe errechnet sich wie folgt:

$$v_d = Z' \cdot \frac{P}{\sqrt{T}} \cdot \sigma \cdot \rho \cdot \theta_H \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (111)$$

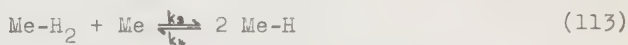
ρ ist der Rauigkeitsfaktor des Nickeldrahtes, der bei der experimentellen Bestimmung von v_d vernachlässigt blieb und demnach hier berücksichtigt werden muß. Als durchschnittlichen Wert für ρ nimmt man für einen geätzten Draht (s. Stereo-Aufnahme) einen Faktor von etwa 2 an. θ_H ist der von Atomen bedeckte Oberflächenanteil. E_1 ist die zur Bildung der Vierzentrenkomplexe notwendige Energie (s. Tab. 3 Kurve M_1). Setzen wir als Beispiel für eine Absolutberechnung für $T = 500^\circ\text{K}$ und $P = 1 \text{ atm}$ die experimentellen Daten ein (s. Abb. 21): $E_1 = 10 \text{ kcal/mol}$ und $v_d = 10^{-4,05} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, so erhalten wir als Produkt $\sigma \theta_H = 0,7$. Nehmen wir σ als annähernd gleich 1 an, wie es meistens geschieht, bedeutet dieses Ergebnis, daß die Oberfläche zu etwa 70% von H-Atomen besetzt ist, und stellt gleichzeitig einen wichtigen Beleg für die Gültigkeit der gemachten Annahmen und der zu diesem Mechanismus durchgeführten Rechnungen dar. Ein weiterer Beleg wird S. 113 folgen. Für die molekulare Bedeckung mag etwa $\theta_{H_2} = 0,3$ gelten. Als falsch hätten sich die Voraussetzungen ergeben, wenn obiges Produkt größer als 1 wäre.

Eine Bedingung muß für diese Überlegungen erfüllt sein. Die Lebensdauer eines Vierzentrenkomplexes darf nicht größer als 10^{-4} s sein. Da nämlich bei der genannten **Temperatur** etwa

4000 Moleküle in der Sekunde mit genügender Energie auf ein Nickelatom treffen, könnte anderenfalls eine Hemmung der Reaktion durch die vorhandenen Komplexe zustandekommen. Jedoch darf die erwähnte Bedingung als erfüllt gelten.

7.2. Atomare und molekulare Bedeckung

Bevor wir uns der Beschreibung des Mechanismus 2 zuwenden, sei das Verhältnis von molekularer zu atomarer Bedeckung der Oberfläche diskutiert. Der Bedeckungsvorgang wird durch folgende zwei Gleichungen beschrieben:



Vernachlässigen wir die Abhängigkeit der Konstanten von θ , so erhalten wir unter Benutzung der Beziehung $\theta_{\text{H}_2} + \theta_{\text{H}} + \theta_{\text{Me}} = 1$ die Gleichgewichtsbedingungen:

$$\frac{\theta_{\text{H}_2}}{1 - \theta_{\text{H}_2} - \theta_{\text{H}}} = \frac{k_1}{k_2} P = M \cdot \exp\left(\frac{C_1}{RT}\right) \quad (114)$$

und

$$\frac{\theta_{\text{H}}^2}{\theta_{\text{H}_2}(1 - \theta_{\text{H}_2} - \theta_{\text{H}})} = \frac{k_3}{k_4} = U \cdot \exp\left(\frac{C_2}{RT}\right) \quad (115)$$

Für θ_{H} und θ_{H_2} berechnen wir daraus folgende Isothermen:

$$\theta_{\text{H}} = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{k_4}{k_3} \cdot \frac{k_1}{k_2} P (1 + \frac{k_2}{k_1 P})^2}} \quad (116)$$

$$\theta_{\text{H}_2} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1 P} + \sqrt{\frac{k_3}{k_4} \cdot \frac{k_2}{k_1 P}}} \quad (117)$$

Aus den beiden Ausdrücken ist zu ersehen, daß bei hohen Drucken die Bedeckung in der Hauptsache molekular ist und mit abnehmendem Druck zunehmend atomar wird. Bei weiterer Druckerniedrigung wird auch die atomare Bedeckung wieder absinken. θ_H durchschreitet ersichtlich ein Maximum, das kleiner als eins ist, in einzelnen jedoch von den Konstanten, insbesondere von der Temperatur abhängt. Es bleibt somit stets ein mehr oder weniger großer Anteil der Oberfläche der molekularen Bedeckung vorbehalten. Wie ein Vergleich der Formeln 116 und 117 erkennen läßt, wird der molekulare Anteil von Druckänderungen relativ wesentlich stärker beeinflußt als der atomare. Für die Temperatur von 300°K ist der Ausdruck k_2/k_1P (berechnet analog Gleichung 108 mit $C_1 = \text{ca. } 6 \text{ kcal/mol}$) etwa gleich 1. Nehmen wir den Quotienten k_3/k_4 als $\gg 1$ an, so läßt sich leicht abschätzen, daß bei $P = 1 \text{ atm}$ die Schicht zum größten Teil atomar bedeckt ist und daß selbst bei erheblichen Druckerniedrigungen diese Bedeckung nur unmerklich abnimmt.

Interessant ist das Verhältnis der Bedeckungen in Abhängigkeit von der Temperatur. Es gilt allgemein:

$$\frac{\theta_{H_2}}{\theta_H} = \frac{1 + \sqrt{\frac{k_3 k_1}{k_4 k_2} P \left(1 + \frac{k_2}{k_1 P}\right)^2}}{1 + \frac{k_2}{k_1 P} + \sqrt{\frac{k_3}{k_4} \cdot \frac{k_2}{k_1 P}}} = \frac{1 + \sqrt{\frac{M}{U} e^{\frac{C_1 - C_2}{RT}} \left(1 + \frac{1}{M} e^{\frac{-C_1}{RT}}\right)^2}}{1 + \frac{1}{M} e^{\frac{-C_1}{RT}} + \sqrt{\frac{U}{M} e^{\frac{C_2 - C_1}{RT}}}} \quad (118)$$

Schreiben wir den Reaktionen 112 und 113 jeweils gleich große Reaktionsenergien (ca. 6 kcal/mol) zu, so ergibt sich unter den bereits erwähnten Annahmen, daß das Verhältnis der Bedeckungen von der Temperatur praktisch unabhängig ist. Überwiegt dagegen die Adsorptionsenergie der Moleküle (C_1) gegenüber dem Energiegewinn der Dissoziation (C_2) nur um ein wenig oder anders ausgedrückt, ist die Bindungsenergie des Einzelmoleküls um ein geringes größer als die des Einzelatoms, so nimmt mit wachsender Temperatur die atomare Bedeckung zu. Für den umgekehrten Fall gilt das entgegengesetzte Verhalten. Da - wie bereits erwähnt - an unreinem Nickel bei tiefer Temperatur stets molekulare Bedeckung beobachtet wird, müssen wir für unseren Fall das erstere Verhalten annehmen.

Die Dissoziation auf der Oberfläche und die Adsorption von Molekülen sind Gleichgewichts- und Konkurrenzreaktionen, von denen die mit der zahlenmäßig geringeren Energie bei steigender Temperatur die thermodynamisch begünstigtere ist. Das erwähnte Ergebnis von GAUGER und TAYLOR(89) darf demnach durch Dissoziation in Atome erklärt werden. Dieser Befund läßt sich auch auf andere Weise beschreiben: Die Chemisorption zweier Atome kann stets nur in zwei Schritten vor sich gehen. Zunächst Adsorption als Molekül, dann Dissoziation auf der Oberfläche. Die atomare Chemisorptionswärme muß sich nun auf diese beiden Schritte verteilen. Von der Art dieser Verteilung hängt schließlich die thermodynamische Begünstigung der einen oder anderen Chemisorptionsart ab. Eine weitere Deutung wird S.109 folgen.

7.3. Zu Mechanismus 2

Zur näheren Beschreibung dieses Mechanismus sind zwei Dinge zu beachten: 1.) Die Krümmung der Arrheniuskurve (M_2 in Abb.21) mit einem maximalen Wert von $E_2 = 4$ kcal/mol und 2.) die Existenz der nullten Ordnung in einem weiten Druckbereich und schließlich Anstieg zur ersten Ordnung (Abb. 34 und 35). Ein normaler Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus bei voller Bedeckung (nullte Ordnung) ist wegen der zu niedrigen Aktivierungsenergie von maximal 4 kcal unwahrscheinlich. Des weiteren müssen wir mit dem Vorhandensein von adsorbierten Molekülen rechnen mit einer mittleren Adsorptionswärme von -6 kcal/mol (nach KAVTARADZE(94)). Nach einer Absolutberechnung analog Gleichung 108 für 300°K ergibt sich die Desorptionsgeschwindigkeit dieser Moleküle als Produkt $1,45 \cdot \theta_{H_2} (\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2})$. Aus Kurve M_2 (Abb.21) entnehmen wir für die gleiche Temperatur $v_d = 10^{-6,35} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Sollten beide Desorptionsgeschwindigkeiten identisch sein, müßten wir θ_{H_2} eine Größenordnung von etwa 10^{-6} zuordnen. Dies ist aus mehreren Gründen unwahrscheinlich. Ein erster Grund wäre, daß wir in einem solchen Fall einen reinen Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus annehmen müßten, den wir bereits ausgeschlossen haben. Eine weitere Begründung folgt auf S.114. Die bei der Absolutberechnung von Mechanismus 1 erwähnte Bedeckung $\theta_{H_2} = 0,3$ kann nicht als Argument gelten, da in dieser

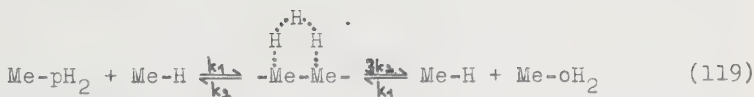
Zahl eventuelle Fehler durch den nur grob geschätzten Rauigkeitsfaktor enthalten sein können. Jedenfalls müssen wir dem θ_{H_2} einen wesentlich größeren Wert als 10^{-6} zuschreiben, d.h. daß nur ein äußerst geringer Teil der von der Oberfläche desorbierenden Teilchen durch Reaktion 2 eine Umwandlung erfahren hat, und zwar der Bruchteil $10^{-6,35}/1,45 \theta_{H_2}$. Wir müssen eine Reaktion innerhalb der Schicht, d.h. eine Art Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus als geschwindigkeitsbestimmend ansehen. Es kommen folgende drei Wege in Frage:

- a. $Me-pH_2 + Me-pH_2 \rightleftharpoons Me-oH_2 + Me-oH_2$
- b. $Me-pH_2 + Me \rightleftharpoons 2 Me-H \rightleftharpoons Me + Me-oH_2$
- c. $Me-pH_2 + Me-H \rightleftharpoons Me-H + Me-oH_2$

Reaktion a wurde bereits diskutiert. Nach SCHWAB und KILLMANN (37) beträgt ihre Aktivierungsenergie etwa 7,5 kcal/mol. Sie dürfte im Vergleich zur gemessenen (4 kcal) nur einen äußerst geringen Beitrag zum Umsatz leisten. Desgleichen müßte die nichtisobare Reaktionsordnung mit sinkendem Druck den Wert von eins übersteigen, was der Erfahrung widerspricht.

Reaktion b ist als Dissoziation und folgende Rekombination ein modifizierter Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus in dem Sinne, daß hier statt der Desorption die Rekombination zu Molekülen in der Schicht der langsamste Schritt ist. Als Aktivierungsenergie dieser Reaktion dürfte zahlenmäßig etwa die halbe atomare Desorptionsenergie, bzw. die Differenz der Desorptionsenergien des atomaren und molekularen Wasserstoffs in Betracht kommen. Dies wären etwa 6 kcal/mol. Demnach ist der Beitrag auch dieser Reaktion vernachlässigbar. Als zweites Argument gegen das Überwiegen dieser Reaktion sei angeführt, daß ein Ansteigen der Ordnung über den Wert null hinaus nur bei beträchtlicher Erniedrigung der atomaren Oberflächenbedeckung, bzw. des Druckes möglich ist, was dem Experiment widerspricht.

Energetisch am günstigsten müßte Reaktion c verlaufen, die Wechselwirkung zwischen molekular und atomar gebundenem Wasserstoff. Zunächst sei die Ordnung dieser Reaktion unter isothermen und isobaren Bedingungen geprüft. Wir formulieren Reaktion c unter Bildung eines Übergangskomplexes UK:



Die Reaktionsgleichungen lauten:

$$\frac{d\theta_p}{dt} = -k_1 \cdot \theta_p \cdot \theta_H + k_2 \cdot \theta_{Uk} \quad (120)$$

$$\frac{d\theta_{Uk}}{dt} = -k_2 \cdot \theta_{Uk} + k_1 \cdot \theta_p \cdot \theta_H - 3k_2 \cdot \theta_{Uk} + k_1 \cdot \theta_o \cdot \theta_H = 0 \quad (121)$$

Im stationären Zustand ist die Konzentration des Übergangskomplexes konstant.

$$k_2 \cdot \theta_{Uk} = \frac{1}{4} k_1 \cdot \theta_H \cdot (\theta_p + \theta_o) = \frac{1}{4} k_1 \cdot \theta_H \cdot \theta_{H2} \quad (122)$$

$$\frac{d\theta_p}{dt} = -k_1 \cdot \theta_p \cdot \theta_H + \frac{1}{4} k_1 \cdot \theta_{H2} \cdot \theta_H = -k_1 \cdot \theta_H \cdot (\theta_p - \frac{1}{4} \theta_{H2}) \quad (123)$$

Solange der Wert θ_H konstant bleibt (stets bei isobarer Kinetik), verläuft die Reaktion innerhalb der Schicht nach erster Ordnung.

Die Konstante k_1 gibt definitionsgemäß den Bruchteil aller Oberflächenteilchen an, die in der Zeiteinheit eine Umwandlung im Sinne der Reaktion c erfahren. Unser v_d erhält die Form (E_2 ist die zur Bildung des Übergangskomplexes notwendige Energie):

$$v_d = k_1 \cdot \theta_H \cdot \theta_{H2} = k_o \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \cdot \theta_H \cdot \theta_{H2} \quad (124)$$

Der Ablauf dieser Reaktion wird demnach von drei variablen Größen, von E_2 , θ_H und θ_{H2} , bestimmt. θ_H dürfen wir in weiten Druck- und Temperaturbereichen als konstant auffassen. Geringe Änderungen würden das Ergebnis kaum beeinflussen. Für θ_{H2} gilt das gleiche, jedoch mit erheblichen Einschränkungen. In Übereinstimmung mit dem Experiment (Abb. 34 und 35) können wir daher annehmen, daß bis herab zu etwa 400 Torr unter isothermen Bedingungen alle Größen konstant sind und die nullte Ordnung somit erklärt ist. Daß nun ab 400 Torr sich die nichtiso-

bare Reakt. wurden. Von der Arrheniuskurve, die die Arrheniuskurve $\ln k_p$ (Abb. 21) ist steiler als die Arrheniuskurve und daß sogar der Umsatz bei 137° geringer ist als bei 103° (Abb. 34 und 35) sei durch zwei Argumente begründet: 1.) Sowohl mit abnehmendem Druck, wie auch mit steigender Temperatur nimmt die Beladung σ_{H_2} ab, bei sehr niedrigen Drucken ist σ_{H_2} gemäß Gleichung 117 dem Druck proportional, 2.) Diese Erniedrigung von σ_{H_2} hat eine Erhöhung von E_a zur Folge, was ebenfalls die Reaktion verlangsamt.

Wir haben hier eine Reaktion, die weitgehend - jedoch nach Langmuir-Hinshelwood - dem Modell entspricht, das für die Gültigkeit des Temkinschen Adsorptionsgesetzes aufgestellt wurde. Bei der Diskussion dieses Modells blieb die Frage nach der Krümmung der Arrheniuskurve offen. Berücksichtigen wir hier die starke Veränderlichkeit der Größe von σ_{H_2} , so wird die beobachtete Krümmung verständlich.

Nehmen wir die Richtigkeit dieser Überlegungen an, so müssen wir E_a einen Wert von etwa 4 kcal/mol zuordnen.

7.4. Die Absorption von Wasserstoff im Nickel

Es gehört zu den experimentellen Befunden, daß die Aktivität des Nickeldrahtes in dem Moment sinkt, wo die Temperatur über 300°C hinausgeht (Linien IV und V in Abb. 21). Dieser Abfall kann maximal den Faktor 100 betragen und ist bedingt durch ein Eindringen des Wasserstoffs durch das Kristallgitter in das Innere des Metalls (59, 95). Temperaturen oberhalb 300°C liefern erst die zu diesem Eindringen nötige Aktivierungswärme. Die Oberfläche des Metalls wird von innen abgesättigt und ist deshalb für eine normale Chemisorption, bzw. Katalyse inaktiv geworden. Bei Temperaturerniedrigung bleiben die absorbierten Teilchen irreversibel im Gitter haften. Auf eine solche Erscheinung geht der Unterschied in den Messungen 4 und 5 in Abb. 16 zurück. Nur durch Evakuieren bei hohen Temperaturen kann dieser Effekt teilweise rückgängig gemacht werden. Der Punkt 1 in Abb. 21 deutet den Grad der Regeneration nach einem einstündigen, Punkt 2 nach einem etwa 10-stündigen Evakuieren (10^{-4} Torr) bei 600°C an. Auffallenderweise hat

sich nach der längeren Evakuierungszeit die Aktivität des Katalysators nicht dem ursprünglichen Wert (Kurve I) genähert, sondern ist im Gegenteil etwas abgefallen. Dies kann durch Überlagerung zweier Effekte gedeutet werden: 1.) Die Desorption des gelösten Wasserstoffs erfordert eine höhere Energie als die Absorption. Da beide Vorgänge bei gleicher Temperatur vorgenommen wurden, ist wahrscheinlich ein Teil des gelösten Wasserstoffs irreversibel im Metall verblieben, eine Analogie zu dem bei tiefen Temperaturen irreversibel chemisorbierten Wasserstoff(94). 2.) Nach UHARA, HIKIHO, HAMADA und KAGEYAMA(108) wird die katalytische Aktivität durch Gitterverzerrungen und Fremdstoffeinlagerungen sehr begünstigt. Bei hohen Temperaturen treten irreversible Gitterordnungen ein, die die Katalyse ungünstig beeinflussen ("Sinterung"). Möglicherweise ist der geringe Aktivitätsrückgang im Laufe der verlängerten Evakuierung (Punkt 2 in Abb.21) auf solche Gitterordnungen zurückzuführen.

In diesem Zusammenhang wurden Vergleichsmessungen mit Reinstnickel durchgeführt. Die maximale Aktivität entspricht dem Punkt 3 (Abb.21). Dies bestätigt zunächst die Theorie, daß der Katalysator durch Fremdzusätze in seiner Wirksamkeit zunimmt. Des weiteren zeigte dieser Versuch, daß die Aktivitätserniedrigung (Lösung von H_2 , Gitterordnung) bereits bei tieferer Temperatur (ca. 200°) einsetzte, und zwar mit wesentlich größerer Geschwindigkeit und fast vollkommen irreversibel. Daraus läßt sich schließen, daß die Fremdbestandteile des für die übrigen Messungen verwandten Nickels einerseits das Eindringen von Wasserstoff in das Gitter und andererseits die Gitterordnung in Übereinstimmung mit den letztgenannten Autoren erheblich behindern.

Nach GUNDRY und TOMKINS(95) setzt eine solche Lösung von Wasserstoff bei aufgedampften Nickelfilmen bereits etwa bei $120^\circ C$ ein. Es ist zu erwarten, daß der im Normalfall von uns benutzte Nickeldraht selbst bei $300^\circ C$ bereits - wenn auch vernachlässigbare - Lösungseffekte zeigt.

KENZEL und RIEKERT(23) machten die Beobachtung, daß ein bei $1200^\circ C$ in Wasserstoff geglühter Platindraht nur eine verschwindende katalytische Aktivität besitzt. Möglicherweise mag dieser

Effekt ebenfalls auf desaktivierende Lösungserscheinungen zurückzuführen sein.

BAUER und SCHMIDDAUER(119) haben aufgrund einer Lösung von Wasserstoff in Nickel - allerdings mit Hilfe elektrolytischer Abscheidung in wässriger Phase bei Zimmertemperatur - eine Abnahme der Sättigungsmagnetisierung etwa um den Faktor 100 gefunden (vergleichbar mit unseren Ergebnissen). Dieser Effekt war jedoch bis auf 2% reversibel.

Es sei erwähnt, daß RITZ, SCHWAB, SZIMANN(109) durch Lösung von Wasserstoff im Nickelmetall für die Äthylenhydrierung eine Aktivitätserhöhung beobachteten, ein Effekt, der zu unserem Experiment im Gegensatz steht. Jedoch bleibt es offen, wie weit die Äthylenhydrierung mit der Parawasserstoffumwandlung in dieser Hinsicht vergleichbar ist.

Zum Abschluß sei ein weiteres Experiment erwähnt: Die Absolutberechnung von Mechanismus 1 hat gezeigt, daß praktisch die gesamte Oberfläche an der Reaktion beteiligt ist. Es besteht die Frage, ob diese Oberflächeneigenschaft erst durch das bei der Präparierung erfolgte Ätzen des Drahtes erzeugt wird oder ob dieses Ätzen aus anderen Gründen erforderlich ist. Ein ungeätzter Draht zeigt bei 300°C fast keine Aktivität. Jedoch nach etwa einstündiger Behandlung im Wasserstoffstrom bei 600°C und folgender ebenfalls einstündiger Evakuierung bei gleicher Temperatur zeigt dieser Draht eine Aktivität entsprechend Punkt 4 in Abb.21, der in seiner Lage etwa mit Punkt 1 übereinstimmt (man denke sich jeweils durch diese Punkte Linien parallel zu V oder I gezogen). Hier befinden sich beide Drähte etwa im gleichen Zustand.

Diese Beobachtung mag folgendermaßen gedeutet werden: Der ungeätzte Draht besitzt eine feste Oxidschicht, die erst bei 600°C genügend rasch reduziert wird. Durch Ätzen wird die Oxidschicht chemisch beseitigt. Es bildet sich zwar eine neue, die jedoch mikrokristallin und energiereich ist und sich daher bei 300°C bereits fast vollständig reduzieren läßt. Abgesehen von diesen Unterschieden in der Oxidschicht hat demnach das Ätzen auf die Oberfläche keinen Einfluß.

8. DISKUSSION ELEKTRONISCHER FAKTOREN

8.1. Elektronische Deutung der Chemisorptionstypen

Chemisorption als chemische Bindung zwischen Metallatomen der Oberfläche und Molekülen oder Atomen der Gasphase wird erst möglich durch die elektronische Wechselwirkung beider Partner. SACHTLER und Mitarbeiter(102) haben durch Lichtemission, Leitfähigkeits- und Magnetisierungsmessungen eindeutig gezeigt, daß es sich um polarisierte kovalente Bindungen handelt, im Gegensatz zu den alten Auffassungen, nach denen das Wasserstoffatom als Proton auf der Oberfläche saß. Wichtig ist des weiteren die Art der Polarisierung. Ältere Arbeiten(31,110-112) geben eine positive, neuere dagegen(94,113-116) für niedrige Temperaturen und Drücke eine negative Polarisierung des Wasserstoffs an. Der Grund für diese Unterschiede liegt in der relativ jungen Technik, extrem reine Nickelfilme herzustellen, an denen nach SUHRMANN und SCHULZ(115,116) eine Neigung besteht, Elektronen abzugeben. Sind dagegen geringste Spuren eines starken Elektronenakzeptors wie Sauerstoff vorhanden, so induziert diese Verunreinigung eine Tendenz zur Aufnahme von Elektronen, d.h. zur positiven Polarisierung des Wasserstoffs. Diese Deutungen laufen den Befunden über atomaren, bzw. molekularen Aufbau der Schicht unter den gleichen Bedingungen parallel. Negative Polarisierung kann nur an Atomen erfolgen, während man laut Literatur eine positive Polarisierung in der Regel nur Molekülen zuschreibt. Sie ist jedoch ebenfalls an Atomen denkbar.

Diese Art elektronischer Deutung soll etwas weiter ausgeführt werden: Auch an extrem reinem Nickel bei niedrigen Temperaturen und Drücken kann eine atomare Chemisorption nur über den Umweg des adsorbierten Moleküls verlaufen. Diese Zusammenhänge seien an einem Schema des Bändermodells vom Nickel (Abb.36) gezeigt, wo das vollbesetzte s-Niveau des Wasserstoffmoleküls und das halbbesetzte s-Niveau des Wasserstoffatoms durch die Kästchen a und b dargestellt seien. Das Fermi-Niveau des reinen Nickels vor der Chemisorption entspricht der horizontalen Linie F, die

Lücke von 0,6 Elektronen im d-Band ist deutlich. Tritt nun ein Wasserstoffmolekül in eine Bindung mit einem Nickelatom, so hat dieser Zustand die für Kästchen a angedeutete Lage. Durch ein Abfließen von Elektronen aus diesem Molekül wird das Fermi-Niveau gehoben und die Bindung positiv polarisiert.

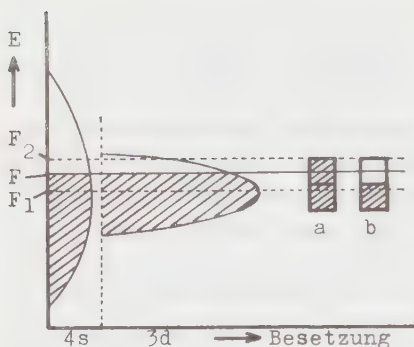


Abb.36 Bändermodell des Nickels zur Darstellung der Chemisorption

Durch eine solche Polarisierung wird die Festigkeit einer Bindung erhöht. Beim Wasserstoffmolekül wird nun durch diese Polarisierung eine Abstoßung der positiven Kerne induziert. Die H-H-Bindung wird schwächer, und es entsteht eine Tendenz zur Dissoziation. Ein auf diese Weise entstandenes Atom erfordert ein Fließen von Elektronen in das nur halbvolle Kästchen b,

gleichbedeutend mit einer negativen Polarisierung. Nach Literaturbefunden ist bei tiefen Temperaturen die Oberfläche in der Hauptsache atomar besetzt. Dies bedeutet, daß die Bindungsenergie eines Einzelatoms größer ist als die eines Einzelmoleküls. Mit steigender Temperatur kehren sich die Bedeckungsverhältnisse aus bereits diskutierten Gründen um.

Die Oberfläche eines verunreinigten Nickels besitzt andere Energieverhältnisse. Der Sauerstoff als starker Elektronenakzeptor hat eine Senkung des Fermi-Niveaus verursacht (Linie F₁ in Abb.36). Die Adsorption eines Moleküls hat eine wesentlich stärkere Polarisierung zur Folge. Anders ausgedrückt, das Molekül taucht mit seinem Elektronenpaar tiefer in das Elektronenband des Nickels ein. Das Wasserstoffatom ist in diesem Fall ebenfalls - wenn auch schwach - positiv polarisiert. Demnach ist hier die Bindungsenergie der Moleküle die größere, so daß die Oberfläche bei tiefer Temperatur ausschließlich molekularen Aufbau besitzt. Mit steigender Temperatur muß die Bedeckung zunehmend atomar werden.

Geschieht die Verunreinigung durch einen starken Elektronendonator, wie etwa Ammoniak, wird das Fermi-Niveau in Sinne der Linie F_2 erhöht (Abb.36). Aus dem Schema ist zu ersehen, daß in diesem Fall lediglich eine stark negativ polarisierte atomare Bedeckung stabil sein kann, die selbst bei hohen Temperaturen bestehen bleibt.

Zum Abschluß dieser Erörterungen sei die Abhängigkeit der Bindungsfestigkeit von der Bedeckung diskutiert, die für alle Formen der Chemisorption qualitativ in gleichen Sinne gilt. Bei geringer Bedeckung bleibt die oben beschriebene elektronische Wechselwirkung zwischen den Partnern nicht auf das eine spezielle Nickelatom beschränkt, sondern reicht bis in die Nähe des nächsten adsorbierten Teilchens. Ein Atom oder Molekül steht somit praktisch nicht nur mit einem, sondern mit einer Vielzahl von Nickelatomen in Bindung. Dies erhöht die Bindungsfestigkeit erheblich und erklärt die hohen Adsorptionswärmen bei geringen Bedeckungen. Steigt nun die Oberflächenbesetzung kontinuierlich an, muß sich das adsorbierte Teilchen auf stets geringeren Raum beschränken, die Adsorptionswärmen sinken bis auf einen minimalen Wert bei voller Bedeckung. Überlagert wird dieser Effekt von einer gegenseitigen Abstoßung der gleichpolarisierten Teilchen, die nochmals den Wert der Adsorptionsenergien erniedrigt. Vermolgen lassen sich diese Erscheinungen an den Änderungen des elektronischen Austrittspotentials, die je nach Polarisation positives oder negatives Vorzeichen tragen. Besonders deutlich läßt sich auf diese Weise ein Wechsel in der

Polarisation erkennen(113-116). Diese Deutung der Abhängigkeit der Adsorptionsenergie von der Bedeckung liegt dem Temkinschen Adsorptionsgesetz zugrunde und dürfte die heute allgemein anerkannte sein.

Mit der Erniedrigung der Adsorptionsenergie ist eine Zunahme der Aktivierungsenergie der Adsorption gekoppelt. Eine Erklärung für diesen Effekt sei der Abb.37 entnommen, die in gleicher Weise wie Abb.5 das Energieprofil der Chemisorption dar-

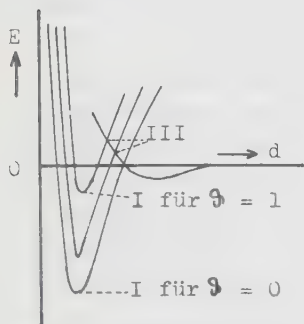


Abb.37 Energieprofil der Chemisorption bei zunehmender Bedeckung

stellt, jedoch für verschiedene Bedeckungen. Während der Wert von I mit zunehmender Bedeckung sinkt, muß der von III wachsen. Jedoch ist in den meisten Fällen bei voller Bedeckung der Wert von I noch erheblich größer als der von III.

8.2. Deutung von Einzeleffekten

8.2.1. Deutung der Kurve II in Abb.21

In diesem Zustand (s.S.72) ist der Katalysator nur unvollkommen reduziert. Der Sauerstoff bedeckt noch den größten Teil der Oberfläche, so daß nur ein kleiner Teil für die Reaktion frei ist. Das Fermi-Niveau liegt noch tiefer als Linie F_1 (Abb.36). Die Atome sind stärker polarisiert und damit fester gebunden. Die Energie zur Bildung des Vierzentrenkomplexes dürfte gestiegen sein, daher die höhere Aktivierungsenergie. Daß die beiden Linien von Kurve II sich nicht decken, läßt sich durch die während der Messung kontinuierlich fortgeschrittene Reduktion erklären.

8.2.2. Deutung der Kurve III in Abb.21

Der Katalysator befindet sich in einem fortgeschrittenen Stadium der Reduktion. Die Aktivität ist gestiegen, die Aktivierungsenergie gesunken. Jedoch außer der dennoch erhöhten Aktivierungsenergie (im Verhältnis zu Kurve I) hat die Senkung des Fermi-Niveaus auch eine gesteigerte Neigung der adsorbierten Moleküle zur Dissoziation zur Folge. Der Anteil an molekularer Bedeckung geht zurück. Die Reaktion nach Mechanismus 2 ist nach Gleichung 124 vom Produkt $\theta_H \theta_{H_2}$ abhängig. Aus der Tatsache, daß sich der Rückgang von θ_{H_2} stärker bemerkbar macht als die Steigerung von θ_H , ist die geringe Annäherung der Messung in Abb.22 an die erste Ordnung verständlich. Aus der gleichen Ursache heraus ist das Ausbleiben der für Kurve I charakteristischen Krümmung zu erklären. Der Mechanismus 2 wird durch Anwesenheit erhöhter Mengen Sauerstoff, bzw. durch die dadurch bedingte Zurückdrängung von θ_{H_2} sozusagen vergiftet.

8.2.3. Deutung der Kurve IV in Abb.21

Hier liegen die Verhältnisse umgekehrt. Durch die Behandlung

bei 350°C enthält die Oberfläche weniger Sauerstoff als nach normaler Behandlung (Kurve I). Das Fermi-Niveau liegt ein wenig höher als F_1 (Abb.36), die Aktivierungsenergie ist niedriger geworden. Die **etwas** stärkere Abweichung von der ersten Ordnung in Abb.23 ist von diesem Gesichtspunkt ebenfalls zu verstehen. Es bleibt nur noch hinzuzufügen, daß die geringere Aktivität (im Vergleich zu I) bereits durch Lösungseffekte des Wasserstoffs im Metall zu erklären ist.

8.2.4. Deutung der Kurve V in Abb.21

Über diese Messung wurde bereits auf S. 106 diskutiert. Es bleibt zu ergänzen, daß sicherlich der Sauerstoffgehalt weiter gesunken ist, desgleichen jedoch die Wasserstoffbedeckung. Somit bleibt es offen, wie sich das Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff eingestellt hat. Der Aktivierungsenergie nach zu urteilen, dürfte dieses Verhältnis zwischen denen der Kurven I und IV liegen. Unterhalb von 350°C spielt die Reaktion nach Mechanismus 2 noch eine meßbare Rolle, wie aus den Abb. 24-27 hervorgeht. Das Verhältnis von atomarer zu molekularer Bedeckung dürfte sich im Vergleich zu Kurve I zugunsten der Moleküle verschoben haben, da die Abweichungen von der ersten Ordnung in Vergleich zu den Messungen der Abb.17-20 - wie bereits erwähnt - zugenommen haben. Dieser Effekt steht mit dem vermuteten Sauerstoffgehalt der Oberfläche im Einklang.

8.2.5. Deutung der O₂-Pulse

Schon BONHOEFFER und FARKAS(29) kannten den promovierenden Effekt adsorbierten **Sauerstoffs**.

Um die Deutung unseres experimentellen Materials über die O₂-Pulse übersichtlich zu gestalten, soll die Diskussion in der gleichen Reihenfolge geschehen, wie die Experimente beschrieben wurden:

- a. Der Sauerstoff wird zumindest teilweise auf der Oberfläche adsorbiert und bewirkt in gleicher Weise, wie bereits beschrieben, eine weitgehende Dissoziation der Wasserstoffmoleküle. Bei der Absolutberechnung des Mechanismus 1 erhielten wir ein $\theta_H = 0,7$. Eine etwa 20,5-ige Steigerung der

Aktivität entspricht einem $\theta_1 = 0,9$. Daß sich durch wiederholtes Pulsen die Aktivität nicht mehr erheblich steigern läßt, sondern daß sich dann bereits Vergiftungserscheinungen zeigen, ist erstens ein Zeichen dafür, daß die Oberfläche beim Maximum mit Atomen gesättigt ist, und zweitens ein letzter Beleg für die Richtigkeit der diesen Mechanismus zugrundegelegten Annahmen. Des weiteren muß hieraus geschlossen werden, daß die molekulare Oberflächenbedeckung in der Größenordnung von $\theta_{H_2} = 0,2$ liegt. Dies ist ein Argument gegen die in einem der vorangegangenen Abschnitte angedeuteten Möglichkeit, daß θ_{H_2} in der Größenordnung von 10^{-6} liege.

- b. Eine Regenerierung dieses Effekts kann nur über dem Wege der Desorption des Sauerstoffs oder einer Abreaktion zu Wasser geschehen. Auffallenderweise geht dies bei der tiefen Temperatur von 109°C schneller als bei 170°C . Eine ähnliche Beobachtung machten LENZEL und RIEKERT(23) bei Platin. Din bei 1200°C adsorbierter Sauerstoff war irreversibel, während ein O_2 -puls bei sehr niedriger Temperatur durch Evakuieren schnell zu entriernen war. Die Autoren ließen offen, ob der Sauerstoff sich in beiden Fällen in verschiedenen Zuständen befanden habe. Als solche verschiedenen Zustände bietet sich zwanglos der Sauerstoff in atomarer und molekularer Form an. Bei tiefen Temperaturen (109°C) wird er molekular adsorbiert, bei 170°C dagegen zumindest teilweise atomar. Es ist verständlich, daß letzterer trotz erhöhter Temperatur wesentlich weniger reversibel ist als ersterer. Bei 350°C dagegen wird bereits der atomar chemisorbierte Sauerstoff merklich desorbiert.
- c. Selbst im Vakuum kann der Sauerstoff nur durch Desorption entweichen. So scheint es auffallend, daß im Vakuum die Desorption gelingt, während sie in der sauerstofffreien Wasserstoffatmosphäre bei 170°C unterbleibt. Jedoch üben adsorbierter Sauerstoff und Wasserstoff einen elektronisch induktiven Effekt aufeinander aus. Ebenso wie der Wasserstoff durch die Anwesenheit des Sauerstoffs fester gebunden wird, wird Sauerstoff ebenfalls durch die Anwesenheit von Wasserstoff stärker adsorbiert. Durch Evakuieren wird nun

mit Sicherheit ein geringer Teil des Wasserstoffs desorbiert. Somit verliert der Sauerstoff an Bindungsstärke, und die beiden Partner können sukzessive von der Oberfläche entweichen.

- d. Geschieht dieser Vorgang bei 170°C , entweicht nur ein Teil des durch den O_2 -Puls atomar adsorbierten Sauerstoffs, der jedoch genügt, um bei dieser Temperatur die ursprüngliche Aktivität wieder einzustellen. Bei Messung der Arrheniusgeraden (Kurve VI in Abb.21) finden wir ein der Kurve III sehr ähnliches Verhalten, das auf den gleichen Ursachen beruht. Hier ist bei tiefer Temperatur (109°C) der Sauerstoff natürlich atomar gebunden.
- e. Eine Erwärmung auf 300°C reduziert den Sauerstoffgehalt auf den normalen Wert, so daß auch normales Verhalten wieder zu erwarten ist (Kurve I). Ein O_2 -Puls bei tiefer Temperatur (109°C) kann deshalb die Reaktion nach Mechanismus 2 nicht vergiften, weil die Adsorption molekular und schnell reversibel ist. Daß der Puls positiv ist, liegt daran, daß bei 109°C die Reaktion noch hauptsächlich von Mechanismus 1 bestimmt wird, der beim O_2 -Puls den Mechanismus 2 überspielen kann.
- f. An der Druckabhängigkeit in Abb.28 läßt sich ablesen, in welchen Maße der Mechanismus 2 durch eine erhöhte Anwesenheit von Sauerstoff auf der Oberfläche vergiftet wird. Er geht - grob abgeschätzt - auf die Hälfte zurück.
- g. Durch die äußerst geringe kontinuierliche Beimischung von Sauerstoff von weniger als $1^{\circ}/_{\text{oo}}$ wird die Nickeloberfläche zum größten Teil vergiftet. Hieran wird deutlich, um wieviel die Adsorptionsfähigkeit des Sauerstoffs größer ist als die des Wasserstoffs.

8.2.6. Deutung des NH_3 -Pulses

Der elektronische Einfluß des Ammoniaks auf die Nickeloberfläche wurde bereits auf S.111 beschrieben. Kinetisch müßten wir ähnliche Effekte erwarten wie bei Sauerstoff, nämlich Zurückdrängung der molekularen Bedeckung und damit Vergiftung von Mechanismus 2. Wenn wir jedoch annehmen, daß das Adsorptionsbestreben des Ammoniaks noch einmal wesentlich größer

ist als das des Sauerstoffs, werden die beobachteten Ergebnisse erklärlich. Bereits geringste Mengen dieses Gases wirken vergiftend.

8.2.7. Deutung des H_2O -Pulses

Wasserdampf ist in der Lage, die Nickeloberfläche in geringstem Umfang zu oxidieren, was in diesem Rahmen als eine Sauerstoffchemisorption aufgefaßt werden muß. Selbst bei einem kontinuierlichen Strom von Wasserdampf ist die entstandene Menge Sauerstoff im Gegensatz zu Punkt 8.2.5.5 dieses Abschnitts noch so gering, daß der positive katalytische Effekt nicht durch eine Vergiftung überlagert wird.

8.2.8. Deutung des BCl_3 -Pulses

Dieser Versuch wurde unternommen, um zu prüfen, ob sich Bortrichlorid als starker Elektronenakzeptor ähnlich wie Sauerstoff verhält. Aus den experimentellen Resultaten müssen wir schließen, daß Sekundärreaktionen eingetreten sind. Aus einer Analogie zu Literaturergebnissen(117) dürften wir annehmen, daß dieses Bortrichlorid am Katalysator über den Umweg von Subhalogeniden und Nickelchlorid zu Chlorwasserstoff und Borinen abreagiert, so daß wir letztlich eine Vergiftung durch HCl erhalten. Dieses HCl dürfte in seiner Adsorptionsfähigkeit zwischen Ammoniak und Sauerstoff liegen.

8.2.9. Deutung des Cl_2 -Pulses

Das Chloratom als solches dürfte desgleichen wie Sauerstoff eine - wenn auch wesentlich schwächere - elektronenanziehende Wirkung besitzen. Jedoch steht hier mit Sicherheit die Chlorknallgasreaktion im Vordergrund, so daß wir im gleichen Sinne wie beim BCl_3 -Puls eine HCl-Vergiftung erhalten.

8.2.10. Deutung des N_2 -Pulses

Die äußerst schwach positive Wirkung des Stickstoffs dürfte auf die Verunreinigung des Stickstoffs durch Sauerstoff zurückzuführen sein. Bekanntlich(38) besitzt Stickstoff unter Meßbedingungen keinerlei Chemisorptionsfähigkeit an Nickel.

8.2.11. Deutung der mangelnden Reproduzierbarkeit der Messungen bei Niederdruck

Als Abschluß sei die Beobachtung gedeutet, daß sich die Messungen der Druckabhängigkeit - wie bereits vermerkt - relativ schlecht reproduzieren lassen. Eine Undichtigkeit der Apparatur, d.h. Vergiftung des Katalysators mit Sauerstoff kommt nicht in Frage, da ein O_2 -Puls bei Niederdruck ebenfalls einen positiven Effekt verursacht. Wir müssen vielmehr folgendes annehmen: Der konstante Gehalt des Wasserstoffs an Sauerstoff (etwa 10 ppm) setzt sich irgendwie in ein Gleichgewicht mit dem jeweils auf der Oberfläche vorhandenen Sauerstoff. Senken wir den Wasserstoffdruck, nimmt naturgemäß auch die Menge des mitströmenden Sauerstoffs ab, was eine geringe Verminderung des auf der Oberfläche vorhandenen Sauerstoffs bedingt und gleichbedeutend mit einem negativen katalytischen Effekt ist. Daß diese neue Gleichgewichtseinstellung lange Zeit in Anspruch nimmt, geht aus dem bereits diskutierten hervor.

9. ZUSAMMENFASSUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch kinetische Messungen der an Nickeldraht katalysierten Parawasserstoffumwandlung bei höheren Temperaturen Aufschlüsse über den Mechanismus dieser Reaktion zu erhalten. Voraussetzung für zuverlässige Ergebnisse ist es, daß die Experimente, die in einer Strömungsapparatur vorgenommen wurden, nicht sekundär durch Diffusionserscheinungen, speziell durch Längsdiffusion gestört werden.

Aus diesem Grunde wird als erstes durch Variation in der geometrischen Gestalt des Katalysatorraumes die Wirkung der Längsdiffusion geprüft und durch geeignete Wahl der Bedingungen deren Einfluß ausgeschaltet.

Die Resultate aus Druck- und Temperaturabhängigkeit der Reaktion werden anhand der bekannten Mechanismen nach Bonhoeffer-Farkas, Eley-Rideal und Langmuir-Hinshelwood diskutiert. Sie lassen sich deuten durch die Überlagerung zweier Reaktionen. Bei hohen Temperaturen überwiegt eine solche nach dem Eley-Rideal-, bei tieferen eine solche nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus in der Form einer Wechselwirkung zwischen atomar und molekular adsorbiertem Wasserstoff. Für beide Reaktionen wird eine Absolutberechnung durchgeführt.

Es wird der desaktivierende Einfluß beschrieben, den eine Lösung des Wasserstoffs in Metall oberhalb von 300°C verursacht.

Es wird eine elektronische Deutung für die Chemisorption gegeben. Da das verwandte Nickelmetall nicht die Bedingungen extremer Oberflächenreinheit erfüllt, sind bei sehr tiefer Temperatur laut Literaturangaben auf der Oberfläche nur positiv polarisierte Moleküle stabil. Es wird gezeigt, daß in einem solchen Fall mit steigender Temperatur die Bedeckung zunehmend atomar wird. Bei Meßtemperatur ist bereits der größte Teil der Oberfläche mit positiv polarisierten Atomen besetzt, eine Voraussetzung für die Reaktion nach dem Eley-Rideal-Mechanismus.

Die Resultate und Deutungen werden ergänzt und belegt durch den Einfluß von Fremdsubstanzen auf der Katalysatoroberfläche, die einerseits durch eine Variation in der Präparierung des Katalysators und andererseits durch eine Pulstechnik erzeugt werden. Dabei zeigt sich, daß sowohl Erniedrigung des Fermi-Niveaus durch einen Elektronenakzeptor, wie etwa Sauerstoff, wie auch Erhöhung dieses Niveaus durch einen Elektronendonator, wie etwa Ammoniak, den molekularen Anteil der Bedeckung zurückdrängt und somit die beschriebene Reaktion nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus weitgehend vergiftet.

TABELLE DER IN DEN GLEICHUNGEN VERWANDTEN SYMBOLE

$p_{A,B}$	= Partialdruck der Teilchen A, bzw. B
$p_{p,o}$	= Partialdruck des Para-, bzw. Orthowasserstoffs
P	= Gesamtdruck (Dimension in Torr oder atm)
n	= Zahlenwert der Reaktionsordnung
$\bar{x}$	= v_d = Desorptionsgeschwindigkeit ($\text{mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$) der umgewandelten Teilchen
n_A	= Anzahl (mol cm^{-2}) der in dem auf die Katalysatoroberflächeneinheit bezogenen Volumen vorhandenen Teilchen A
n_p	= Zahl der Parawasserstoffteilchen (mol cm^{-2}) im obigen Volumen
N_{ges}	= Gesamtzahl aller Teilchen (mol) im Katalysatorraum
t	= Zeit (s)
θ	= Bruchteil der Oberflächenbedeckung
x_p	= Molenbruch des Parawasserstoffs
L	= Länge (cm) der Katalysator-(Reaktions-)zone
D	= molekularer Diffusionskoeffizient (cm^2s^{-1}) des Wasserstoffs
v	= Bahnströmungsgeschwindigkeit (cm s^{-1})
ξ	= relativer Abstand vom Gleichgewicht des Parawasserstoffs
$q_{A,B}$	= Querschnitte der Räume A, bzw. B in Abb.6
v_v	= Volumengeschwindigkeit (cm^3s^{-1})
A, A'	= Aktivität (cm^3s^{-1}) des Katalysators
η	= Viskosität des Wasserstoffs
C_v	= Molwärme (cal/mol Grad) bei konstantem Volumen
R	= Gaskonstante
λ	= Wärmeleitfähigkeit
T	= Temperatur in Grad K oder C
R	= elektrischer Widerstand (Ω)
B	= Heißleiterkonstante ($^{\circ}\text{K}$)

- I = Stromstärke (mA)
 N = elektrische Leistung (W)
 Q = Wärmemenge (cal)
 ρ = Rauheitsfaktor
 l = Länge (cm) des benutzten Nickeldrahtes
 E = Aktivierungsenergie (kcal/mol)
 F = Oberfläche (cm²) des Katalysators
 V = Hohlvolumen (cm³) der Reaktionszone
 d = Durchmesser (cm) der Reaktionszone
 β = Damköhlersche Kennzahl für die Querdiffusion
 $\beta_{1,2}$ = Parameter der Gleichung 33
 ψ = Kennzahl für die Längsdiffusion
 v_a = Adsorptionsgeschwindigkeit (mol s⁻¹cm⁻²)
 σ = sterischer Faktor
 Z' = Stoßzahlkonstante (mol s⁻¹cm⁻²atm⁻¹(Grad K)^{1/2})
 m = Masse des Wasserstoffmoleküls (g)
 k_B = Boltzmannkonstante (erg/(Grad K))
 n_s = Oberflächenatome pro Flächeneinheit (mol cm⁻²)
 ΔH = Adsorptionsenergie (kcal/mol)
 y = Bruchteil der Oberflächenplätze
 α = Koeffizient der Änderung der Adsorptionsenergie
 $k_A, k_p, k, k', k_{1-4}, k_o$ = Geschwindigkeitskonstanten (s⁻¹) in der
jeweils im Text erläuterten Bedeutung
 $f, G, C, C_{1,2}, C', C'', H, M, U$ = jeweils im Text erläuterte Konstanten

LITERATURVERZEICHNIS

1. A.EUCKEN, S.B.Preuß.Akad.Wiss. (1912) 141
2. D.M.DENNISON, Proc.Roy.Soc. A 115 483 (1927)
3. W.HEISENBERG, Z.Phys. 38 411 (1926)
4. R.MECKE, Physik.Z. 25 579 (1924)
5. P.DIRAC, Proc.Roy.Soc. A 112 661 (1926)
6. F.HUND, Z.Phys. 42 93 (1927)
7. E.SCHRÖDINGER, Ann.d.Phys. 79 489 (1926)
8. K.CLUSIUS und K.HILLER, Z.phys.Chem. B 4 158 (1929)
9. A.FARKAS, L.FARKAS und P.HARTECK, Proc.Roy.Soc. A 144 481 (1934)
10. E.W.ALBERS, P.HARTECK und R.R.REEVERS, Z.Naturf. 18a 197 (1963)
11. E.CREMER, Handbuch d. Katalyse, herausgeg. v. G.-M.SCHWAB, Springer, Berlin, Band 1, Seite 337 (1941)
12. E.CREMER, Handbuch d. Katalyse, herausgeg. v. G.-M.SCHWAB, Springer, Berlin, Band 6, Seite 3 (1943)
13. K.COHEN und H.C.UREY, J.Chem.Phys. 7 157,438,1068 (1939)
14. E.W.BECKER und O.STEHL, Z.Phys. 133 615 (1953)
15. E.CREMER, Z.phys.Chem. B 28 383 (1935)
16. E.CREMER, Z.phys.Chem. B 39 445,463 (1938)
17. H.A.TAYLOR, J.Am.Chem.Soc. 53 578 (1931)
18. E.WIGNER, Z.phys.Chem. B 23 28 (1933)
19. K.F.BONHOEFFER und P.HARTECK, Naturwiss. 17 182 (1929)
20. R.W.HARKNESS und W.E.DENNING, J.Am.Chem.Soc. 54 2850 (1932)
21. K.F.BONHOEFFER und P.HARTECK, Z.phys.Chem. B 4 113 (1929)
22. A.FARKAS, Z.phys.Chem. B 10 419,422 (1930)
23. D.MENZEL und L.RIEKERT, Z.Elektrochem. 66 432 (1962)
24. H.EYRING, J.Chem.Phys. 3 107 (1935)
25. J.E.LENNARD-JONES, Trans.Far.Soc. 28 333 (1932)

26. K.F.BONHOEFFER und P.HARTECK, S.B.Preuß.Akad.Wiss.
(1929) 103
27. W.R.MOORE und H.R.WARD, J.Am.Chem.Soc. 80 2909 (1958)
28. P.P.HUNT und H.A.SMITH, J.Phys.Chem. 65 87 (1961)
29. K.F.BONHOEFFER und A.FARKAS, Z.phys.Chem. B 12 231 (1931)
30. J.K.ROBERTS, Proc.Roy.Soc. A 152 452 (1935)
31. J.K.ROBERTS, Nature 135 1037 (1935)
Proc.Roy.Soc. A 152 471 (1935)
Proc.Camb.Phil.Soc. 34 586 (1938)
32. A.FARKAS, Trans.Far.Soc. 35 941 (1939)
Z.phys.Chem. B 12 243 (1931)
33. E.K.RIDEAL, Proc.Camb.Phil.Soc. 35 130 (1939)
34. D.D.ELEY und E.K.RIDEAL, Proc.Roy.Soc. A 178 429 (1941)
35. A.COUPER und D.D.ELEY, Disc.Far.Soc. 8 172 (1950)
36. G.-M.SCHWAB und E.KILLMANN, Bull.Soc.chim.Belg. 67
305 (1958)
37. G.-M.SCHWAB und E.KILLMANN, Z.phys.Chem. NF 24 119 (1960)
38. B.M.W.TRAPNELL, "Chemisorption" (Butterworth, London, 1955)
39. G.C.BOND, "Catalysis by Metals" (Academic Press,
London, 1962)
40. E.K.RIDEAL und B.M.W.TRAPNELL, Disc.Far.Soc. 8 114 (1950)
41. A.COUPER und D.D.ELEY, Nature 164 578 (1949)
42. D.D.ELEY, J.Phys.and Colloid Chem. 55 1017 (1951)
43. G.S.ANNIS, H.CLOUGH und D.D.ELEY, Trans.Far.Soc. 54
394 (1958)
44. A.COUPER und D.D.ELEY, Proc.Roy.Soc. A 211 544 (1952)
45. D.D.ELEY, Advances in Catalysis 1, New York 1948, S. 174
46. A.Farkas, Z.phys.Chem. B 14 371 (1931)
47. A.FARKAS, Trans.Far.Soc. 32 416 (1936)
48. A.FARKAS und L.FARKAS, J.Am.Chem.Soc. 60 22 (1938)
49. C.WAGNER und K.HAUPT, Z.Elektrochem. 45 409 (1939)

50. A.COUPER and D.D.ELAY, Proc.Roy.Soc. A 211 516 (1952)
51. A.COUPER, D.D.ELAY, M.J.MULLEN und I.B.ROSSINGTON, Bull. Soc.chim.Belg. 67 343 (1958)
52. F.H.EMMETT und R.W.HARKNESS, Combustion.Soc. 11 194 (1956)
53. E.FAJANS, Z.phys.Chem. B 28 239 (1935)
54. A.FARKAS und L.FARKAS, J.Am.Chem.Soc. 64 1974 (1942)
55. L.G.HARRISON und C.A.McDOWELL, Proc.Roy.Soc. A 220 77 (1953)
56. K.J.LAIDLER, J.Phys.Chem. 57 320 (1953)
57. Y.L.SANDLER, Act.2^{me} congr.intern.cat.Paris 1960 S. 227
58. Y.L.SANDLER und M.GAZITH, J.Phys.Chem. 63 1095 (1959)
59. B.M.W.TRAPNELL, Proc.Roy.Soc. A 206 39 (1951)
60. G.D.HALSEY Jr., Trans.Far.Soc. 47 649 (1951)
61. J.H.SINGLETON, J.Phys.Chem. 60 1606 (1956)
62. G.RIENÄCKER und G.VORMUM, Z.anorg.Chem. 283 287 (1956)
63. E.CREMER, Adv.Catalysis 7 75 (1955)
64. E.CREMER und R.KERBER, Z.Elektrochem. 57 757 (1953)
65. S.S.L.KIPERMAN und I.R.DAWYDOWA, Kinetik u. Katalyse 2 762 (1961)
66. A.G.BRIONES und J.F.GARCIA DE LA BANDA, An.reale Soc. espan.fis.y quim.(Madrid) im Druck
67. G.DAMKÖHLER, "Der Chemie-Ingenieur", Bd III/1 S. 414 ff. (1937)
68. H.NOLLER und G.-M.SCHWAB, Z.phys.Chem. NF 37 63 (1963)
69. F.FETTING, Habilitationsschrift Hannover, 1962
70. TH.FÖRSTER und K.H.GEIB, Ann.Phys. 20 250 (1934)
71. G.DAMKÖHLER, Z.Elektrochem. 43 1 (1937)
72. H.HOFMANN und H.-J.ASTHEIMER, Chem.Ing.Sc. 18 643 (1963)
73. G.-M.SCHWAB und A.KAISER, Z.phys.Chem. NF 22 220 (1959)
74. H.NOLLER, P.ANDREU und G.-M.SCHWAB, Z.phys.Chem. NF 36 179 (1963)
75. L.FARKAS, Ergebn.exakt.Naturwiss. 12 163 (1933)
76. R.KAISER, "Chromatographie in der Gasphase" Teil II S. 61

77. S.ERK, Z.techn.Phys. 10 452 (1929)
78. A.EUCKEN, Physik.Z. 14 324 (1913)
79. HENNING, Landolt/Börnstein H₂ Seite 1049
80. A.KAISER, Dissertation München, 1958
81. P.ANDREU, Dissertation München, 1959
82. G.RUTHEMANN, Elektrotechn.Z.-B. 7 217 (1955)
83. KANTER, Archiv f.techn.Mess. (1955) 161,189,209
84. R.C.REID und F.K.SHERWOOD, "The Properties of Gases and Liquids" McGraw Hill 1958 S. 268
85. D.VAN KREVELEN, Chemie-Ing.-Techn. 30 553 (1958)
86. M.BODENSTEIN und K.WOLGAST, Z.phys.Chem. 61 422 (1908)
87. J.L.MORRISON und K.J.ROBERTS, Proc.Roy.Soc. A 173 1 (1939)
88. G.-M.SCHWAB, "Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik", Springer, Berlin, 1931
89. A.W.GAUGER und H.A.TAYLOR, J.Am.Chem.Soc. 45 920 (1923)
90. H.A.TAYLOR und N.THON, J.Am.Chem.Soc. 74 4169 (1952)
91. L.LEIBOWITZ, M.J.D.LOW und H.A.TAYLOR, J.Phys.Chem. 62 471 (1958)
92. A.F.BENTON und T.A.WHITE, J.Am.Chem.Soc. 52 2325 (1930)
93. H.A.TAYLOR, J.Am.Chem.Soc. 53 578 (1931)
94. N.N.KAVTARADZE, Z.phys.Chem. NF 28 376 (1961)
95. P.M.GUNDRY und F.C.TOMKINS, Trans.Far.Soc. 52 1609 (1956)
53 218 (1957)
96. R.SUHRMANN und K.SCHULZ, Naturwiss. 42 340 (1955)
97. A.MATSUDA, J.Res.Inst.Catalys. Hokkaido Univ. 5 71 (1957)
98. T.TAKEUCHI und T.ASANO, Z.phys.Chem. NF 36 118 (1963)
99. K.J.LAIDLER, in "Catalysis" herausgeg. v. EMMETI
1 119,195 (1954)
100. R.SUHRMANN und G.WEDLER, Z.Elektrochem. 60 892 (1956)
101. R.SUHRMANN, G.WEDLER und D.SCHLIEPHAKE, Z.phys.Chem.
NF 12 128 (1957)

102. J.J.BROEDER, L.L.VAN REIJEN, W.M.H.SACHTLER und G.C.A.SCHUIT, Z.Elektrochem. 60 838 (1956)
103. W.M.H.SACHTLER, J.Chem.Phys. 25 751 (1956)
104. W.M.H.SACHTLER und G.J.H.DORGELO, Bull.Soc.chim.Belg. 67 465 (1958)
105. P.ZWIETERING, H.L.T.KOKS und C.VAN HEERDEN, J.Phys.Chem.Solids 11 18 (1959)
106. J.A.BECKER und C.D.HARMAN, J.Phys.Chem. 57 153 (1953)
107. TERWEN, Chem.Weekblad 21 386 (1924)
108. I.UHARA, T.HIKINO, Y.NUMATA, H.HAMADA und Y.KAGEYAMA, J.Phys.Chem. 66 1374 (1962)
109. J.RITZ, G.-M.SCHWAB und R.SIZMANN, Z.phys.Chem. NF 39 45 (1963)
110. R.C.L.BOSWORTH und E.K.RIDEAL, Proc.Roy.Soc. A 162 1 (1937)
111. R.C.L.BOSWORTH, Proc.Camb.Phil.Soc. 33 394 (1937)
112. J.C.P.MIGNOLET, Disc.Far.Soc. 1950 105
113. R.SUHRMANN und W.M.H.SACHTLER, Z.Naturf. 9a 14 (1954)
114. G.L.WEISSLER und T.M.WILSON, J.Appl.Phys. 24 472 (1953)
115. R.SUHRMANN und K.SCHULZ, Z.phys.Chem. NF 1 69 (1954)
116. R.SUHRMANN und K.SCHULZ, J.Colloid Sci.Suppl. 1 50 (1954)
117. A.K.HOLIDAY und A.G.MASSEY, Chem.Rev. 62 303 (1962)
118. S.J.THOMSON und I.L.WISHLADE, Trans.Far.Soc. 58 1170 (1962)
119. H.J.BAUER und E.SCHMIDBAUER, Z.Phys. 164 367 (1961)

LEBENS LAUF

Am 26. 6. 1937 wurde ich als Sohn des 1958 verstorbenen Bau-
rats Georg Kober und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Günther, in
Magdeburg geboren.

Die Volksschule besuchte ich ab 1943 zunächst in Frankfurt an
der Oder und nach der Flucht im Jahre 1945 in Ottenhausen,
Kreis Höxter. Anschließend ging ich in Steinheim, Kreis Höxter,
dann in Detmold und zuletzt in Aachen zur höheren Schule, wo
ich 1957 am Kaiser-Karls-Gymnasium die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1957 begann ich an der Technischen Hoch-
schule Aachen das Studium der Chemie und legte dort im Novem-
ber 1959 das Diplom-Vorexamen ab. Seit Sommersemester 1960
bin ich an der Ludwig-Maximilians-Universität München immatri-
kuliert und bestand dort im Februar 1962 die mündliche Diplom-
Hauptprüfung. Im Mai 1962 begann ich im physikalisch chemi-
schen Institut dieser Universität mit der Ausführung der
Diplom- und Doktorarbeit.

